

## Resum

La zircònia ( $\text{ZrO}_2$ ) dopada amb diferents òxids presenta unes altes propietats mecàniques gràcies a l'estabilització de la fase tetragonal a temperatura ambient. Degut a això, és cada vegada més utilitzada en diverses aplicacions, com piles de combustible, recobriments de barrera tèrmica, sensors, eines o aplicacions dentals. Encara que l'ús d'íttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ha estat predominant, darrerament es considera l'ús de cèria ( $\text{CeO}_2$ ) donada la seva major resistència a la degradació hidrotèrmica.

En aplicacions dentals és necessari generar una topologia a la superfície per millorar la biocompatibilitat o l'ancoratge de recobriments de porcellana. Un dels possibles tractaments és modificar la superfície del material practicant patrons de punts.

Una forma possible de realitzar els punts és per exposició a radiació làser. Quan la superfície del material és exposada a la radiació làser, es formen cràters d'explosió de l'ordre dels  $\mu\text{m}$ , que formen la topologia desitjada. D'altra banda, els tractaments poden introduir dany que redueixi la fiabilitat a llarg termini del material. En aquest projecte s'estudiarà com els paràmetres del làser modifiquen la superfície del material així com la possible introducció de dany, optimitzant-ne els procediments per a la generació de topografia sense comprometre la integritat estructural.

El material estudiat és zircònia estabilitzada amb un 12% de cèria i sinteritzada a  $1400^\circ\text{C}$ . El làser utilitzat és d'activació per polsos de llum ultraviolada de 349 nm. Amb aquest làser es practiquen sèries d'orificis a la superfície del material canviant diferents paràmetres: la freqüència dels polsos, la distància focal, la intensitat del làser i el temps d'exposició. Després de l'exposició al làser, es mesuren diàmetre i profunditat de les cavitats i altres paràmetres d'interès.

En l'anàlisi dels resultats s'exposa com els quatre paràmetres estudiats afecten a la topologia de la zircònia. La intensitat del làser és proporcional al diàmetre i la profunditat dels orificis, però el comportament a alta intensitat perd linealitat. La freqüència afecta a la profunditat de manera proporcional, però no afecta al diàmetre. Un major temps d'exposició augmenta la profunditat i diàmetre dels forats. El valor absolut de la distància de la superfície de la mostra al pla focal és proporcional al diàmetre dels orificis i en augmentar, en disminueix la profunditat.



# Sumari

<b>RESUM</b>	<b>1</b>
<b>SUMARI</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>5</b>
<b>2. METODOLOGIA DE TREBALL</b>	<b>9</b>
<b>3. RESULTATS I ANÀLISIS</b>	<b>13</b>
3.1. Assaig 1: 10 polsos (a 1Hz en 10s), intensitat variable	15
3.1.1. Taula de mesures	15
3.1.2. Imatges preses	16
3.1.3. Anàlisi de dades	18
3.2. Assaig 2: 10 polsos (a 10Hz en 1s), intensitat variable	20
3.2.1. Taula de mesures	20
3.2.2. Imatges preses	21
3.2.3. Anàlisi de resultats	23
3.3. Assaig 3: temps d'exposició i intensitat variables	25
3.3.1. Temps d'exposició = 1s	25
3.3.1.1. Taula de mesures	25
3.3.1.2. Imatges preses	26
3.3.1.3. Anàlisi de resultats	28
3.3.2. Temps d'exposició = 60s	30
3.3.2.1. Taula de mesures	30
3.3.2.2. Imatges preses	31
3.3.2.3. Anàlisi de resultats	33
3.4. Assaig 4: temps d'exposició i freqüència variables	36
3.4.1. Temps d'exposició = 1s	36
3.4.1.1. Taula de mesures	36
3.4.1.2. Imatges preses	37
3.4.1.3. Anàlisi de resultats	38
3.4.2. Temps d'exposició = 60s	40
3.4.2.1. Taula de mesures	40
3.4.2.2. Imatges preses	41

3.4.2.3. Anàlisi de resultats .....	42
3.5. Assaig 5: distància focal variable .....	45
3.5.1. Taula de mesures .....	45
3.5.2. Imatges preses .....	46
3.5.3. Anàlisi de resultats .....	47
3.6. Assaig 6: secció transversal .....	49
3.6.1. Taula de mesures .....	49
3.6.2. Imatges preses .....	49
3.6.3. Anàlisi de resultats .....	49
<b>4. COST ECONÒMIC DEL PROJECTE .....</b>	<b>51</b>
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>53</b>
<b>AGRAÏMENTS .....</b>	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>57</b>
Referències bibliogràfiques.....	57

# 1. Introducció

La zircònia pura presenta tres fases amb estructures cristal·lines diferents, en funció de la temperatura: presenta una estructura cristal·lina monoclínic per sota de 1170°C, temperatura a la qual transforma a tetragonal, i a partir de 2370°C, a cúbica. La transformació de tetragonal a monoclínic comporta un augment del volum específic del material, i això crea forces de cisalla que acostumen a trencar les peces de zircònia pura sintetitzades a temperatures superiors a 1170°C. Per tal de que això no succeeixi, s'acostuma a aliar amb òxids estabilitzadors de la fase tetragonal, com ara òxids de calci (CaO), de magnesi (MgO), de ceri (CeO<sub>2</sub>) o d'itri (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'aquesta manera es pot obtenir la fase tetragonal a temperatura ambient<sup>[1]</sup>. ( veure Figura 1.1)

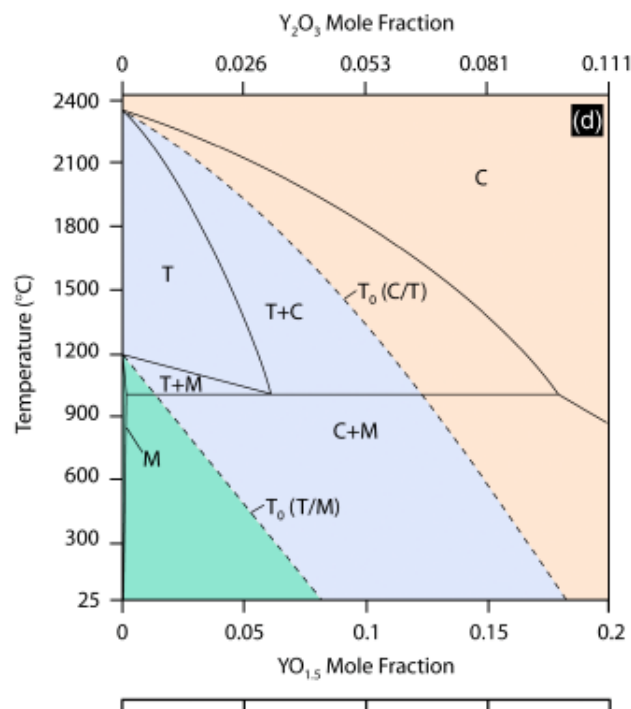


Fig. 1.1: Diagrama de Fases metastables de la zircònia estabilitzada amb ítria. Figura extreta de la ref. [1].

L'estabilització no només permet fabricar peces sense fractura sinó que també provoca que la zircònia estabilitzada presenti la tenacitat de fractura molt major a la de la zircònia pura. Això és degut a que la fase tetragonal és metastable. Quan les cel·les cristal·lines es troben en contacte amb una superfície lliure, transformen localment de fase tetragonal a monoclínic. Així, quan s'inicia una esquerda, les cel·les adjacents a la nova frontera augmenten el seu volum específic al voltant de l'esquerda. Això atura el front d'esquerda, evitant-ne la propagació.

L'element que més s'utilitza actualment és l'òxid d'itri, ja que és el que presenta major resistència a la fractura, però té el problema de que és el més susceptible a la degradació hidrotèrmica, és a dir, es degrada amb la temperatura i la humitat. Això comporta un cert risc per fer pròtesis amb zircònia estabilitzada amb ítria. Per això s'està estudiant estabilitzar-la amb altres elements, com ara cèria. Tal i com es pot observar en la Figura 1.2 [1], la zircònia estabilitzada amb ítria es degrada en uns 10 anys mentre que la zircònia estabilitzada amb cèria, ho fa en uns 300 anys, per tant són pròtesis de per vida.

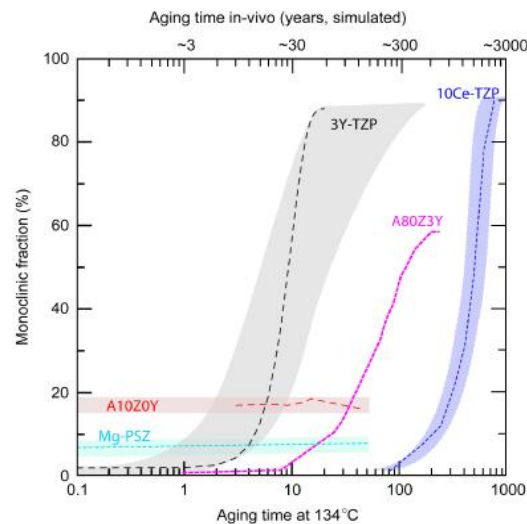


Fig. 1.2: Temps de degradació entre els diferents òxids estabilitzadors: 10%mol cèria-zircònia (10Ce-TZP), alúmina-zircònia (A80Z3Y), 3%mol ítria-zircònia (3Y-TZP), zircònia-alúmina (A10Z0Y), magnesi-alúmina (Mg-PSZ). Figura extreta de la ref. [1].

La zircònia utilitzada en aquest treball conté un 12% de cèria, que té una temperatura de fusió d'uns 2000°C. A continuació es mostra el diagrama de fases de cèria-zircònia. (veure Figura 1.3).

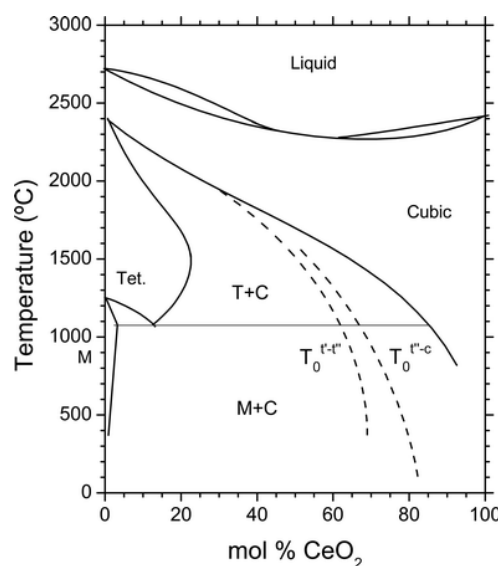


Fig. 1.3: Diagrama de Fases de la zircònia estabilitzada amb cèria. Figura extreta de la ref. [2].

Una de les principals aplicacions de la zircònia és la manufactura d'implants dentals<sup>[3]</sup>. Per aplicacions dentals, és convenient que la superfície del implant no sigui completament llisa, sinó que tingui relleu perquè les cèl·lules s'hi puguin adherir millor. Però els defectes superficials malmeten greument les propietats mecàniques del material, ja que provoquen concentradors de tensions o entalles i en el cas de la zircònia estabilitzada, una transició de fase no desitjada. Així doncs cal estudiar com responen les propietats mecàniques als tractaments superficials. Els tractaments superficials fets a pròtesis dentals poden estar fets amb làser ja que permet una bona precisió, flexibilitat i relatiu baix cost.

El làser utilitzat és el Explorer One 349-120 del fabricant Spectra physics. Té una longitud d'ona de 349 nm, per tant és llum ultraviolada, i una potència màxima de 50 W a 25°C. És un làser del tipus neodimi amb fluorur de liti i itri (Nd:YLF), és a dir que el cristall del làser és de neodimi dopat amb fluorur de liti i itri, això permet obtenir la longitud d'ona desitjada i també permet més potència del làser a freqüències baixes que el làser Nd:YAG, que és el més comú <sup>[4]</sup>. A continuació es mostra el comportament típic de l'energia dels polsos en funció de la freqüència que dona el fabricant ( veure Figura 1.4).

#### Explorer One High Energy (HE) Models Typical Performance

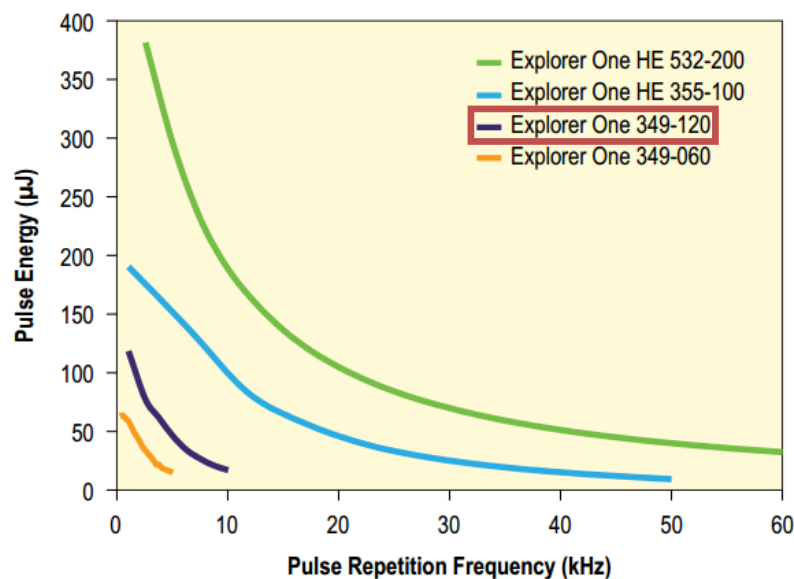


Fig. 1.4: Comportament de la família de làsers donat al manual del fabricant. El làser utilitzat en el treball és el emmarcat de vermell en la llegenda (Explorer One 349-120). Figura extreta de la ref. [5].

L'objectiu del projecte és fer un estudi d' un tractament superficial a zircònia estabilitzada amb 12% de cèria sinteritzada a 1400°C mitjançant un làser de polsos electromagnètics. A partir dels resultats obtinguts es caracteritza la dependència dels paràmetres del làser en el tractament superficial.

Així doncs s'estudia el tractament superficial fet amb un làser d'impuls electromagnètic, canviant-ne els paràmetres per tal d'optimitzar el tractament. Es varien la freqüència dels polsos, la intensitat del làser, el temps d'exposició i la distància focal.

Finalment, per tal d'observar les marques, s'utilitza un microscopi confocal. Aquest tipus de microscopi és capaç de mesurar a quina distància de l'objectiu es troben les mostres canviant el seu pla focal fins que aquestes estan enfocades. Així, amb un làser de llum ultraviolada es pot generar la topografia que hi ha a la proveta. A partir d'aquí, amb el programari del mateix microscopi, es poden mesurar diàmetres i profunditats.



## 2. Metodologia de treball

Per tal de poder obtenir un funcionament adient del làser i lectures correctes del microscopi, cal que la superfície de les provetes estigui suficientment polida. Per aconseguir-ho, s'ha emprat una polidora de mostres amb diferents discos de polir: primer uns de desbast i posteriorment uns altres per a diferents suspensions de pasta de diamant, amb partícules de 30  $\mu\text{m}$  primer i 3  $\mu\text{m}$  de diàmetre per finalitzar.

A continuació es passa al tractament superficial per radiació làser. La instrumentació del làser permet fer canvis en la freqüència dels polsos  $f$ , la intensitat  $I$ , el temps d'exposició  $t$  i la distància focal  $d$ . La màxima intensitat subministrada al làser és de  $I = 4.41 \text{ A}$  a  $24 \text{ V}$  en  $V_{cc}$ , i la lent té una distància focal de  $d = 2.5 \text{ cm}$ . S'han dut a terme sis assajos:

Assaig	Freqüència (Hz)	Intensitat (A)	Temps d'exposició (s)	Distància focal (cm)
Assaig 1	1	De 2.00 a 4.41 amb increments de 0.25	10	2,5
Assaig 2	10	De 2.00 a 4.41 amb increments de 0.25	1	2,5
Assaig 3	1	De 2.00 a 4.41 amb increments de 0.25	[1, 60]	2,5
Assaig 4	[1, 2, 10, 100, 1000, 5000]	4,41	[1, 60]	2,5
Assaig 5	1000	4,41	1	De 1.5 a 3.5 amb increments de 0.1
Assaig 6	1000	4,41	120	2,5

Per a una sèrie de punts en un mateix assaig, es deixa una separació entre els punts de 0.5 mm, fent així una filera de punts amb diferents valors d'un paràmetre donat, que és el que es varia durant l'assaig.

Per tal d'analitzar els resultats s'observen les marques fetes pel làser amb un microscopi confocal i es mesura tant el diàmetre dels forats com la seva profunditat, de la forma exposada en l'apartat 3. Addicionalment, també es recull l'energia dels polsos emesos, mesurada pel propi equip.

Amb el microscopi confocal es prenen tres tipus d'imatges: una fotografia en el rang òptic on no s'aprecien colors ja que la proveta és blanca i s'aprecien ombres degut a la mateixa topografia de la proveta (veure Figura 2.1), una altra en format 3D on s'observa el relleu de l'entorn on s'ha exposat el làser i un pla perpendicular a la superfície per tal de tenir una referència de l'alçada (veure Figura 2.2), i finalment una altra on es mostra la intersecció entre la superfície del forat i el pla de referència perpendicular (veure Figura 2.3). Amb aquesta tercera és com es poden mesurar les distàncies del forat, gràcies al programari del propi microscopi.

Les il·lustracions en format 3D no són perfectament escanejades pel microscopi confocal i cal filtrar els pics erronis que dona en alguns llocs. El programa del mateix microscopi ho pot fer i de vegades cal passar el filtre automàtic més d'una vegada per aconseguir un relleu suau.

Alguns forats molt profunds no poden ser captats pel microscopi confocal, la profunditat límit depèn de diversos factors, entre ells el diàmetre del propi forat. En els assajos d'aquest treball, la profunditat màxima mesurada és de 30  $\mu\text{m}$ , per tant es prendrà com a màxim del rang que es pot mesurar. Quan el microscopi confocal no arriba a resoldre el fons del forat, es mesura una senyal erràtica i errònia que no es pot corregir ni amb els filtres (veure Figura 2.4).

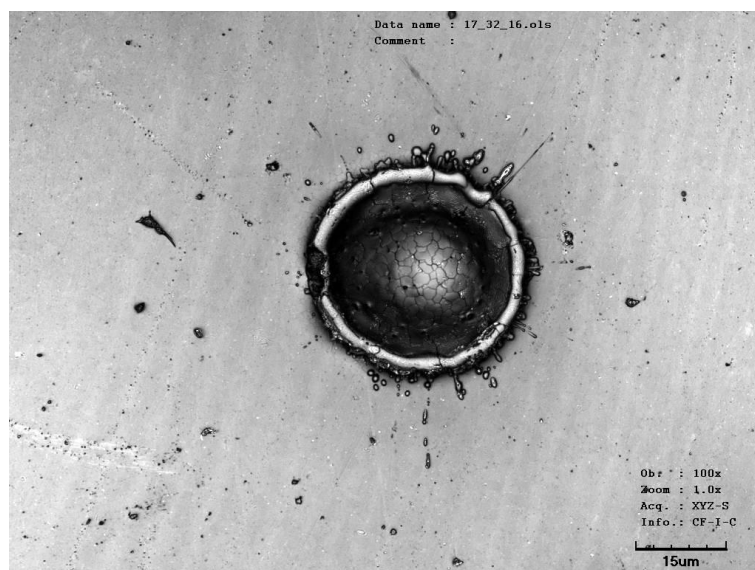


Fig. 2.1: Fotografia del cràter després de l'exposició del làser.

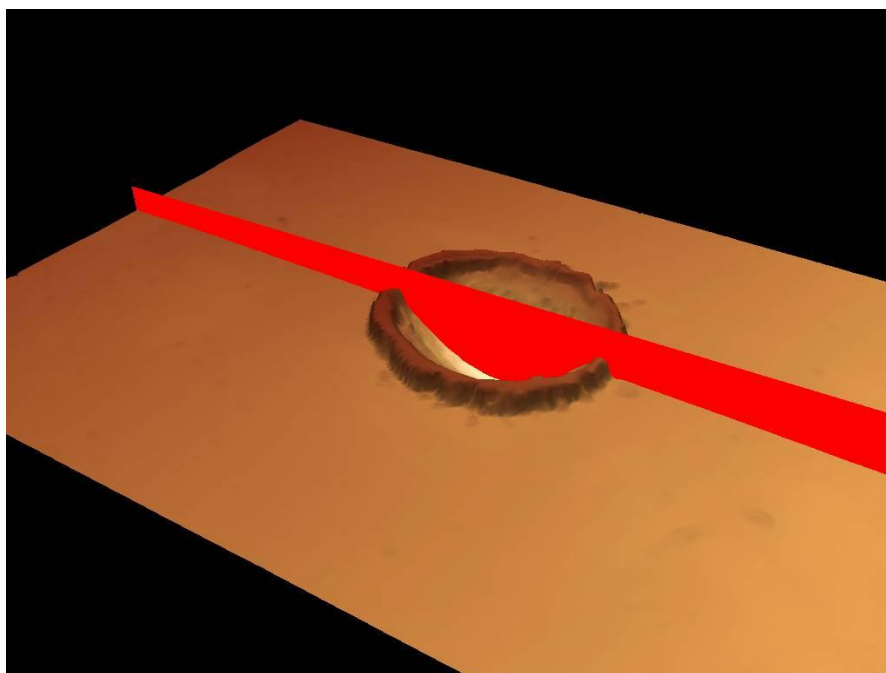


Fig. 2.2: Imatge 3D del relleu del forat deixat pel làser i el pla de referència perpendicular a la superfície de la mostra.

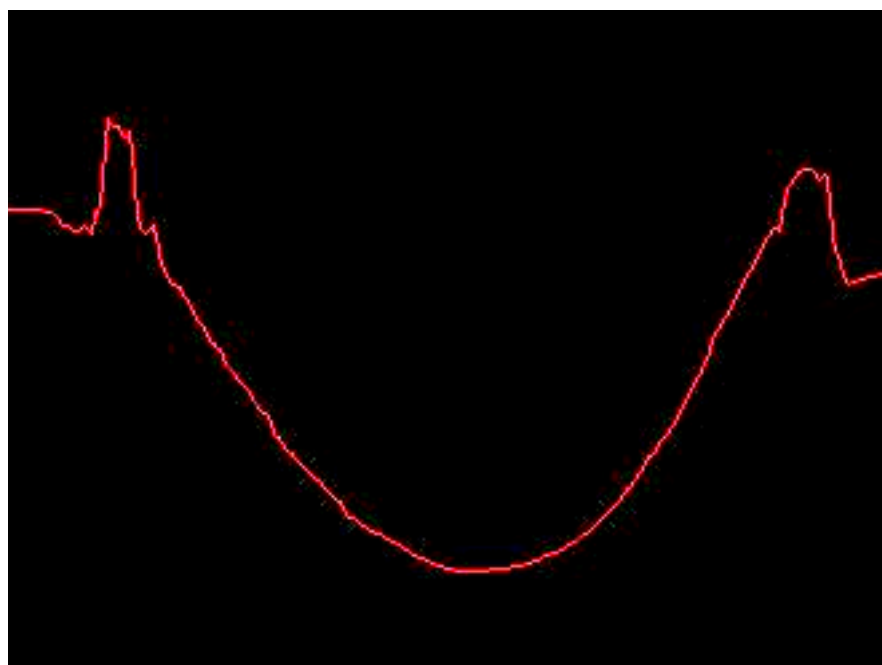


Fig. 2.3: Imatge de la intersecció entre la superfície del forat i el pla de referència perpendicular de la imatge anterior.

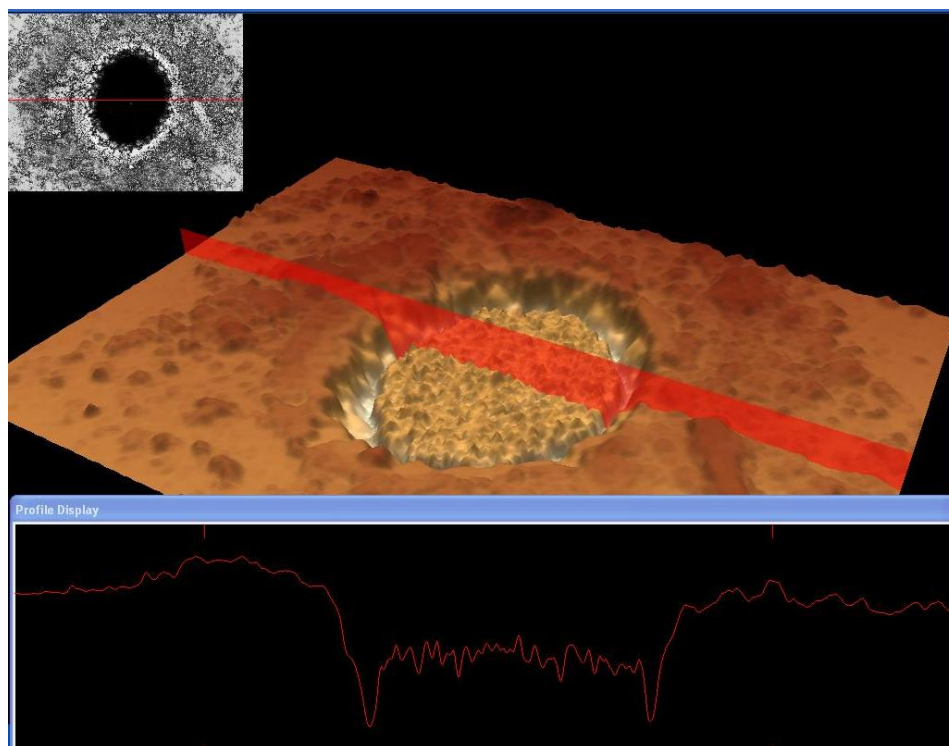


Fig. 2.4: fotografia, imatge 3D i relleu transversal d'una cavitat el fons de la qual no s'arriba a resoldre.

### 3. Resultats i anàlisis

Un cop fets els sis assajos al làser es passa a observar-los al microscopi confocal, així es pot mesurar la profunditat dels orificis deixats pel làser, així com el seu diàmetre i el diàmetre i l'alçada de la cresta del voltant dels forats. A la Figura 3.1 es mostra una representació gràfica d'aquestes mesures. Si la mesura presa pel microscopi confocal no és simètrica i, per tant, hi ha diferències d'alçada entre la part esquerra i la part dreta de les marques, es mesuren les dues i es calcula la mitjana aritmètica, donat que la superfície de la mostra s'assumeix plana.

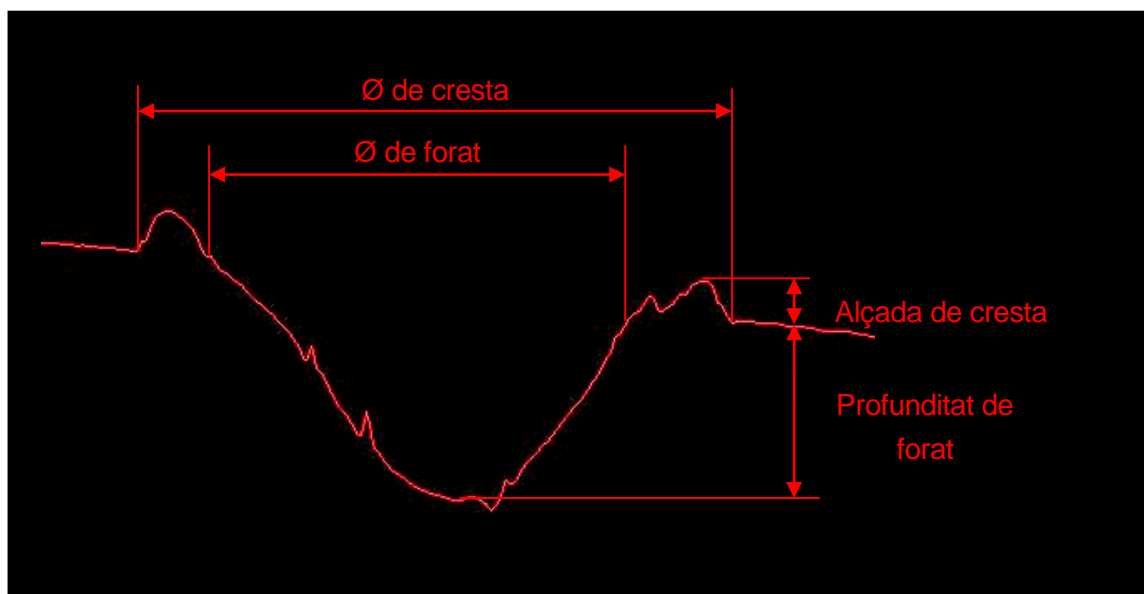


Fig. 3.1: Explicació gràfica de com es prenen les mesures en els assajos.

A continuació es presenten tots els resultats obtinguts. Primer es mostra una taula amb les mesures preses per a cada cràter amb la variable de cada assaig, a continuació es mostren les tres imatges preses amb el microscopi confocal (vegeu apartat 2) i finalment s'analitzen les dades buscant correlacions entre elles.

Les imatges s'organitzen de forma que decreixi el paràmetre variat, igual que a la taula de mesures, així s'observen les diferències entre els diferents valors. En la Figura 3.2 es mostra de forma gràfica com s'organitzen les imatges.

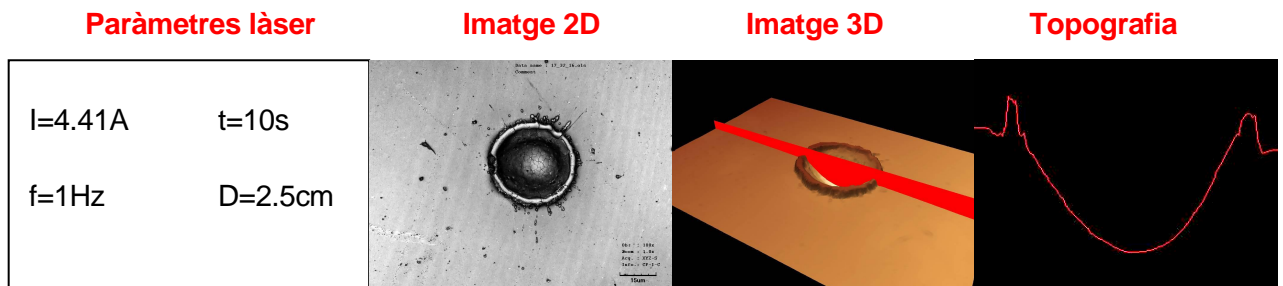


Fig. 3.2: Representació gràfica de com s'organitzen les imatges.

En l'apartat d'anàlisi de resultats es comenta breument el que s'observa tant en la taula com en les imatges i es mostren quatre gràfics, un per cadascuna de les sèries de dades extretes dels punts, és a dir: profunditat del forat, altura de la cresta, diàmetre del forat i diàmetre de la cresta. Si en algun dels assajos no es pot comparar la profunditat del forat perquè no s'ha pogut resoldre el fons, la profunditat s'indicarà de  $30\text{ }\mu\text{m}$ , ja que s'ha pres com a màxima. En aquelles seccions on hi ha dues variables, com els de temps d'exposició variables, es mostra una altra gràfica al final dels dos assajos per fer la comparativa entre els diferents temps d'exposició.

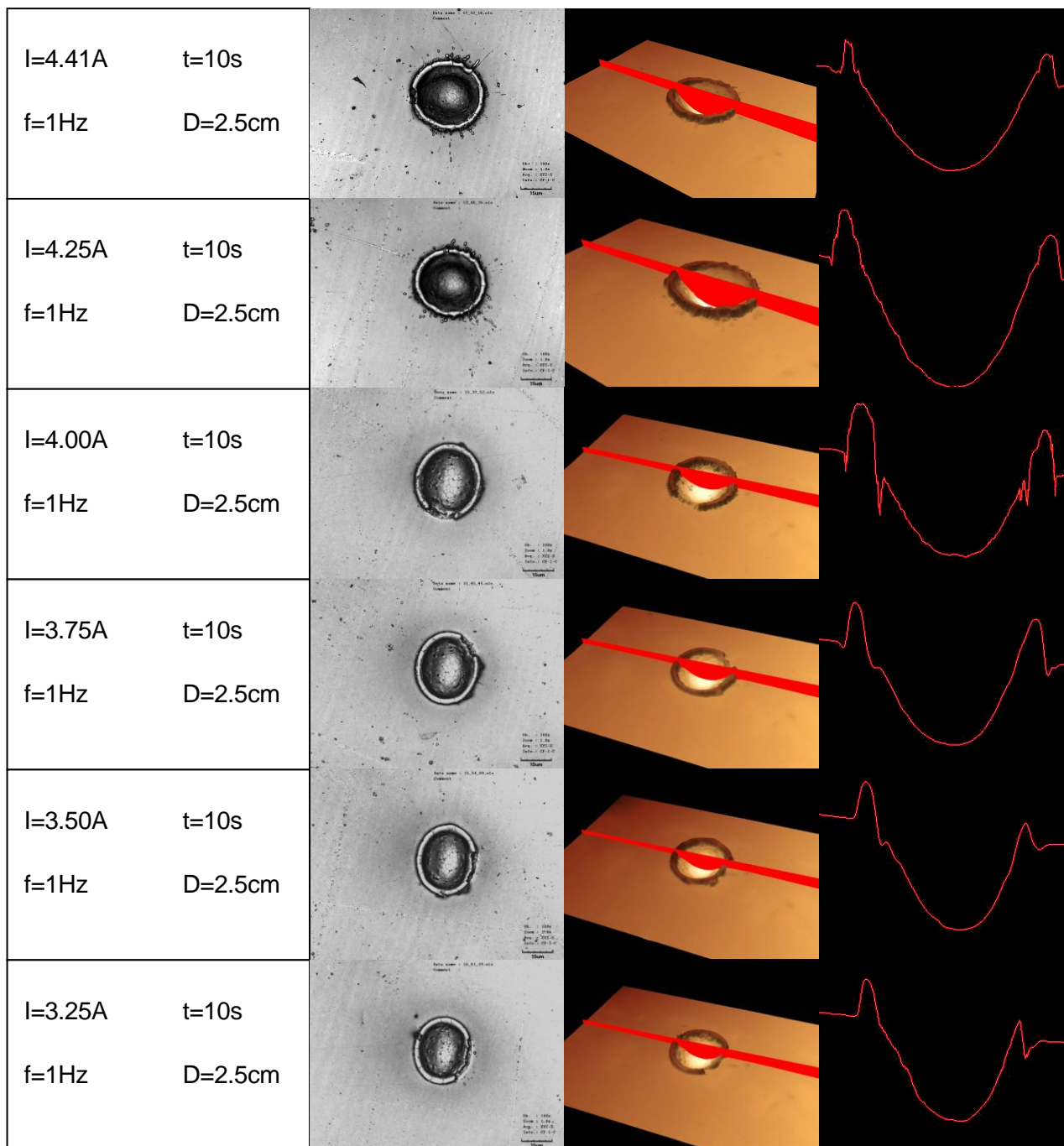
Al final de tots els assajos es discuteix una comparativa general amb tots els punts i totes les dades extretes per analitzar més exhaustivament les correlacions entre les variables.

### 3.1. Assaig 1: 10 polsos (a 1Hz en 10s), intensitat variable

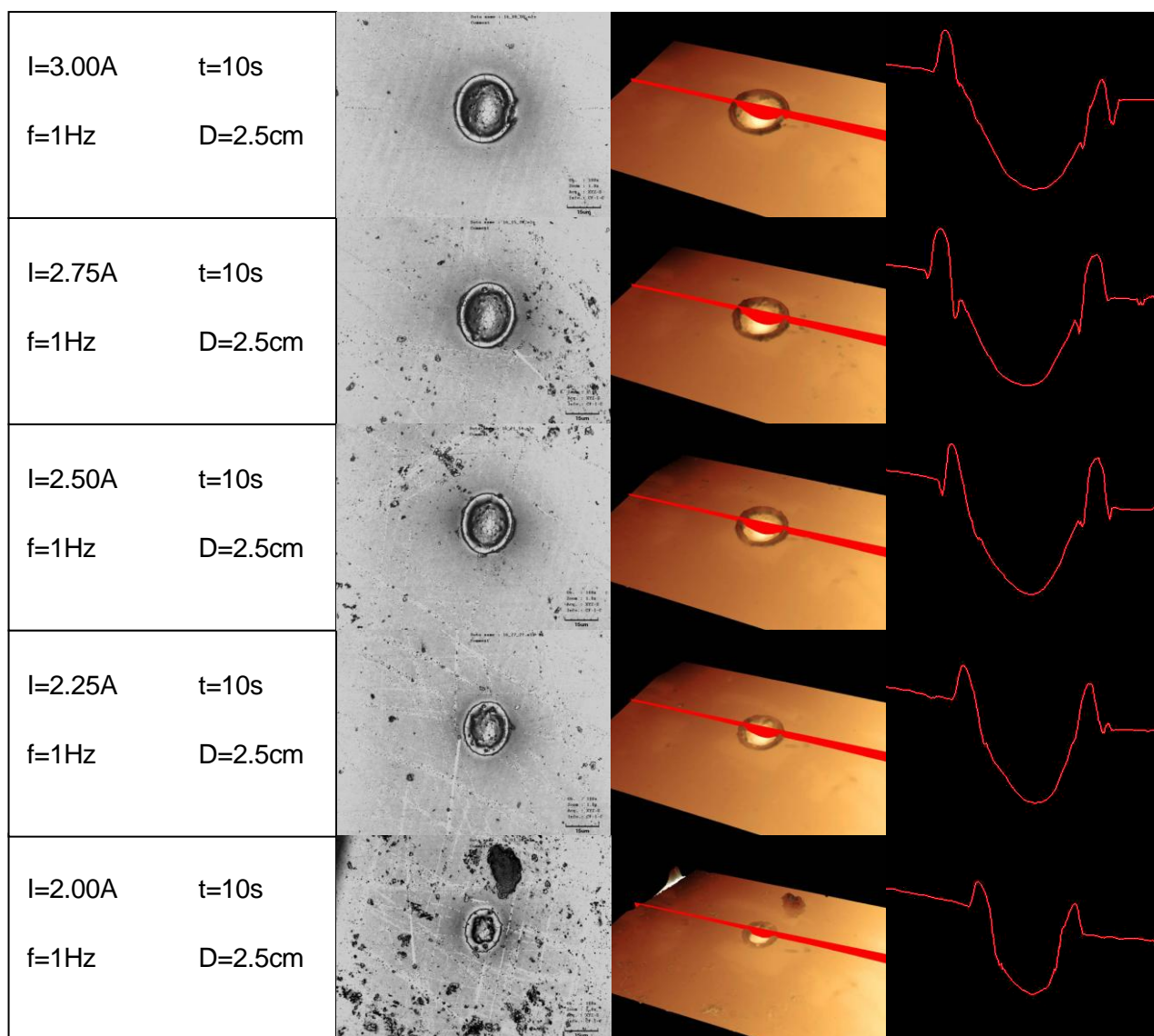
#### 3.1.1. Taula de mesures

Intensitat del làser (A)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
4,41	152,1	4,097	1,012	30,840	35,760
4,25	140,2	5,554	2,700	25,174	35,117
4,00	124,3	5,357	2,821	25,327	35,621
3,75	109,4	5,736	2,583	24,544	34,991
3,50	95,2	5,436	1,602	22,782	29,831
3,25	80,9	5,073	1,623	22,027	27,817
3,00	65,2	4,702	1,407	20,517	27,062
2,75	49,1	4,527	1,897	20,265	26,810
2,50	36,1	4,034	1,701	18,503	24,540
2,25	24,1	3,100	1,461	15,356	22,405
2,00	13,1	2,405	0,805	10,825	17,747

### 3.1.2. Imatges preses



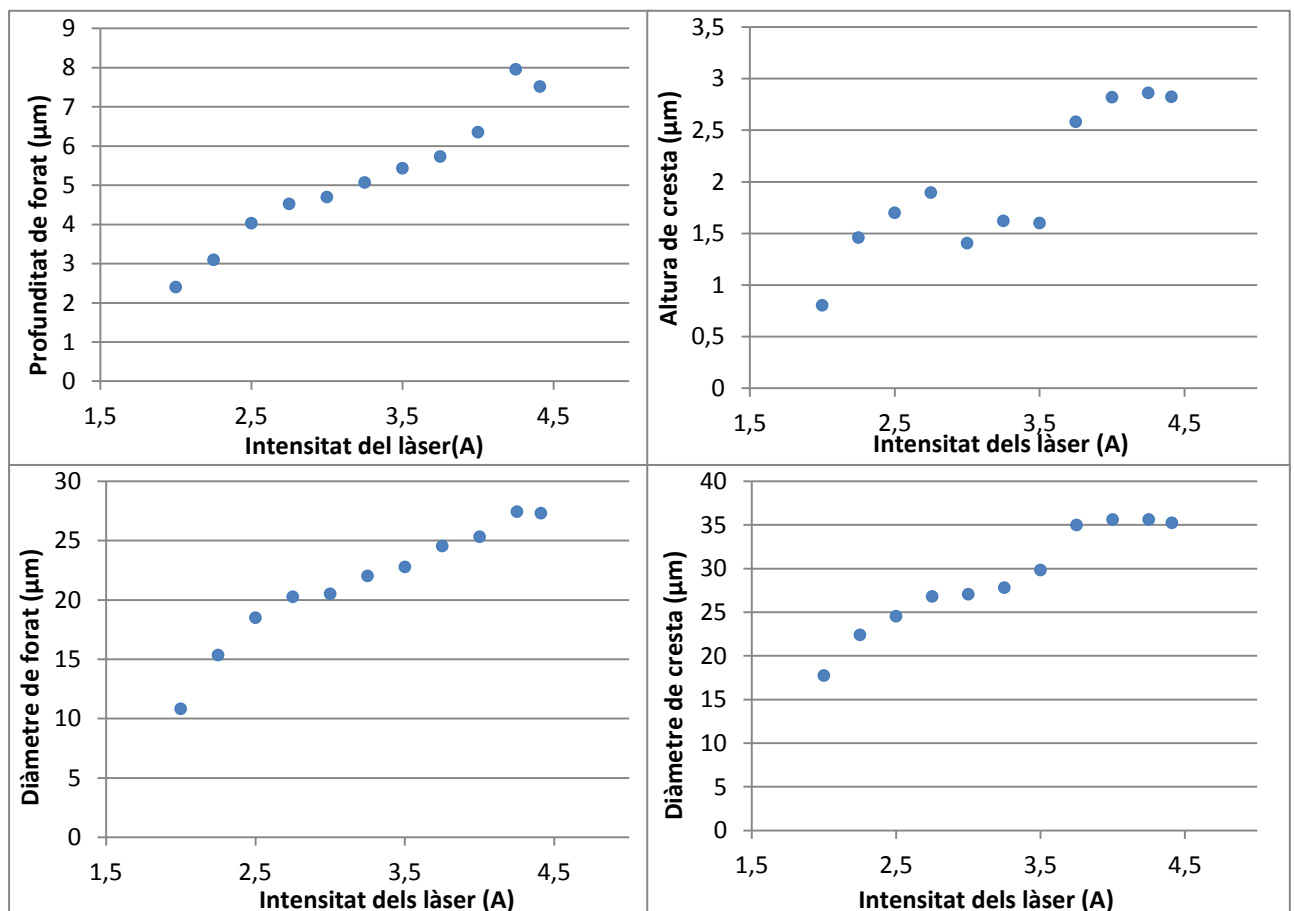




### 3.1.3. Anàlisi de dades

En la taula de resultats s'observa que la profunditat dels punts creix amb la intensitat, excepte en el primer cas ( $I = 4.41A$ ), potencialment degut a la no linealitat a l'extrem del rang operacional. Pel que fa a l'alçada de la cresta, també creix però amb més fluctuacions. També es pot observar netament el mateix comportament tant en el diàmetre del forat com de la cresta, tal i com es pot observar en les fotografies.

En la primera fotografia, s'observa com hi ha algunes gotes fora de l'exterior de la cresta. Això demostra que part del material arriba a fondre i mentre es troba en estat líquid, rep més polsos que provoquen que algunes gotes de material líquid surtin de la cresta i solidifiquin a la seva part exterior. Però a mesura que es va reduint la intensitat dels polsos, el material igualment arriba a fondre, tal i com demostra la presència de la cresta, però els polsos no tenen prou energia com per escampar gotes de líquid fora d'aquesta.



Tal i com s'havia mostrat en la taula, es veu clarament que les dimensions dels forats augmenten amb la intensitat dels polsos. Cal indicar que en el cas de l'altura de la cresta, aquesta és una làmina molt fina i es pot trencar parcialment en manipular la proveta, per això en alguns casos no segueix la tendència. Es pot apreciar en les fotografies de l'apartat 3.1.2 a  $I = 3.50, 3.25, \text{i } 3.00 \text{ A}$ .

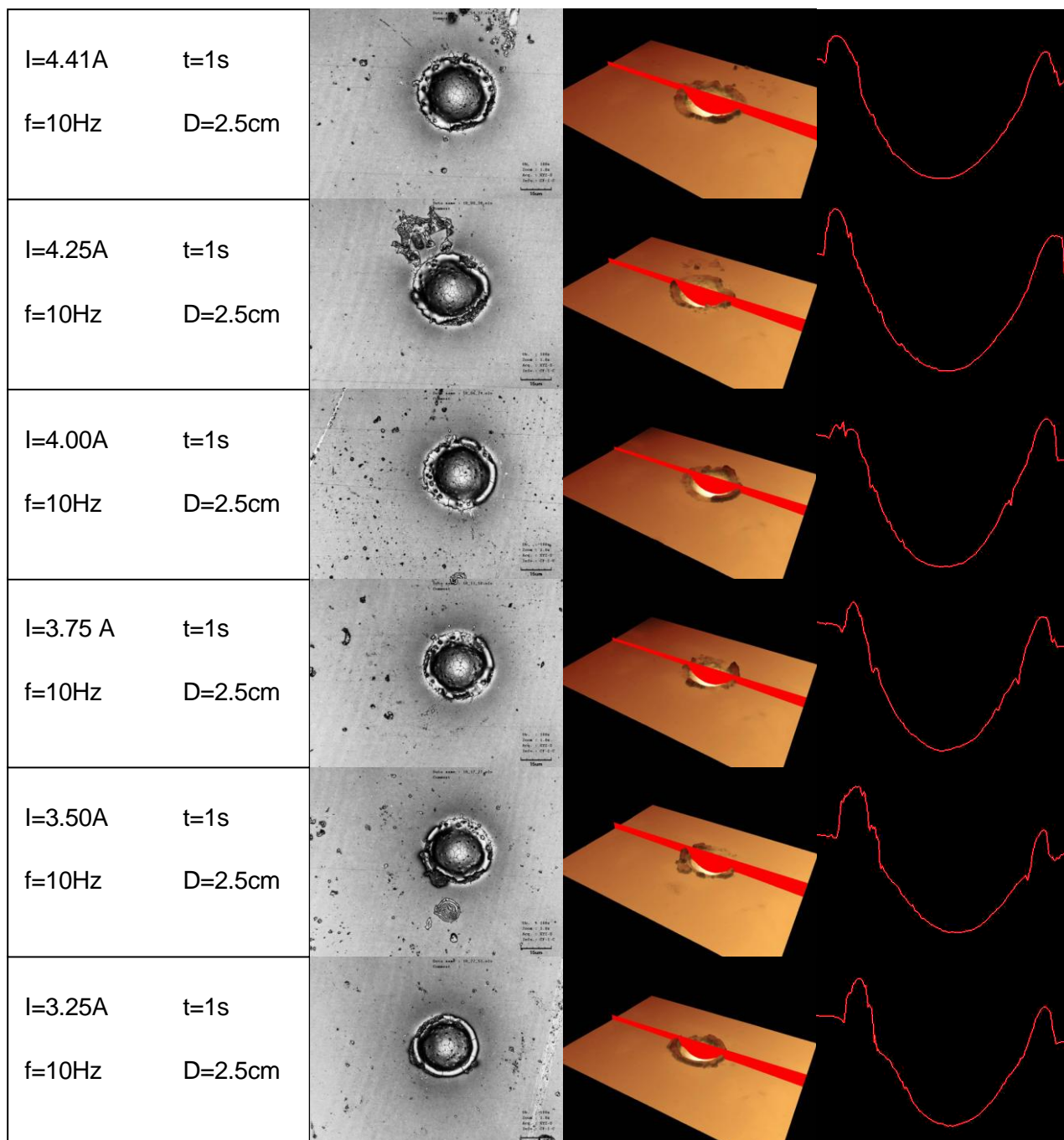
En els gràfics també s'observa que tot i augmentar tant la profunditat com el diàmetre amb la intensitat, en tots els casos, en la intensitat màxima disminueix. Això podria ser degut a que si el material rep molta energia, triga més en refredar-se i el líquid romanent a la proveta s'anivella i tot i que el diàmetre té la mateixa mida, la profunditat disminueix.

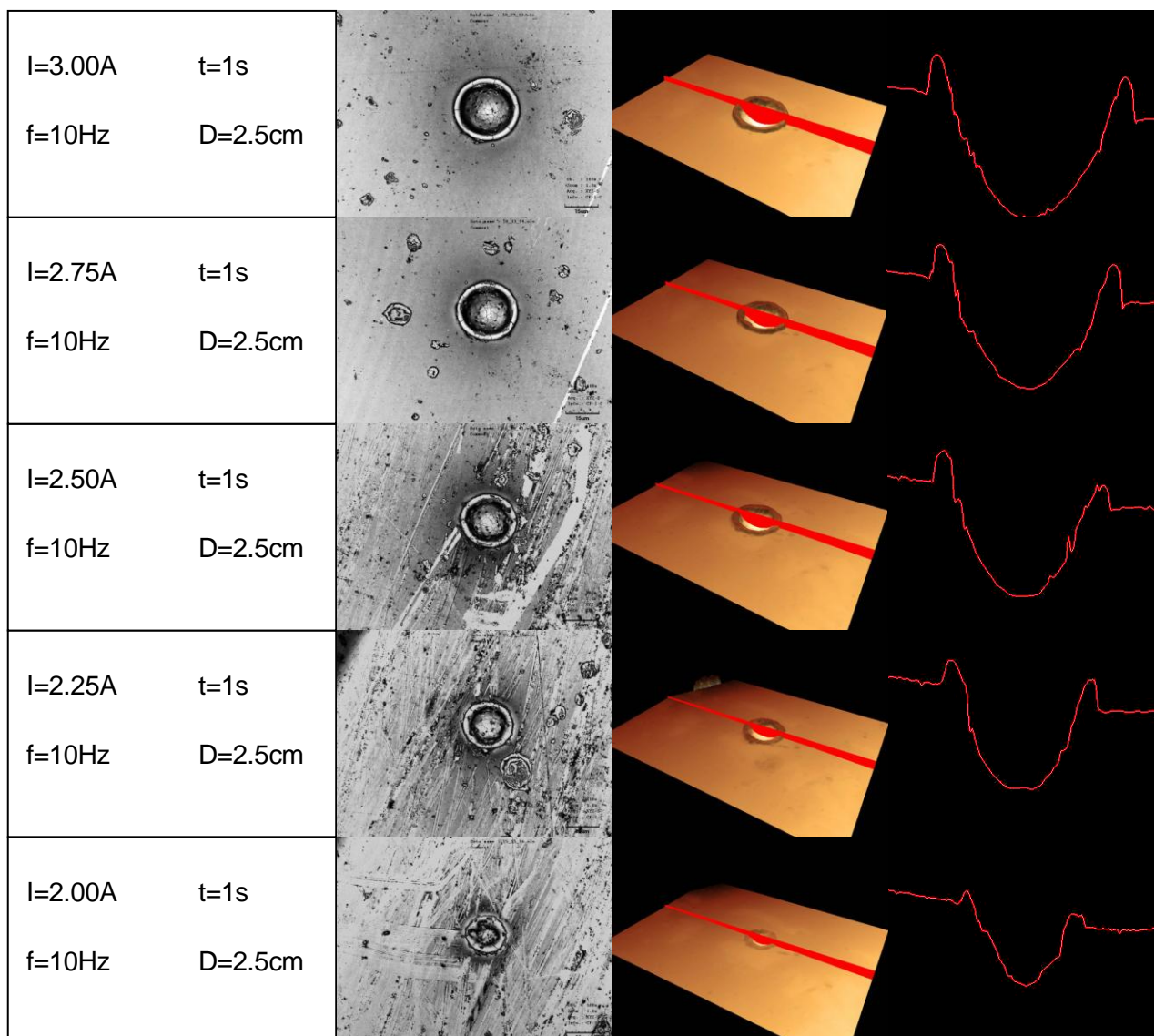
### 3.2. Assaig 2: 10 polsos (a 10Hz en 1s), intensitat variable

#### 3.2.1. Taula de mesures

Intensitat del làser (A)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
4,41	149,4	7,665	1,753	28,446	38,012
4,25	139,1	7,484	2,985	29,453	39,649
4,00	123,4	7,274	2,416	27,439	37,761
3,75	109,2	7,087	1,587	27,439	35,117
3,50	95,0	6,827	1,749	25,551	34,488
3,25	80,9	6,398	2,353	26,055	34,740
3,00	64,4	5,842	2,015	23,789	31,467
2,75	49,1	5,125	1,757	21,775	29,453
2,50	36,8	4,414	1,176	19,887	26,453
2,25	24,1	3,431	1,123	16,992	23,663
2,00	13,3	2,527	0,466	13,720	19,384

### 3.2.2. Imatges preses



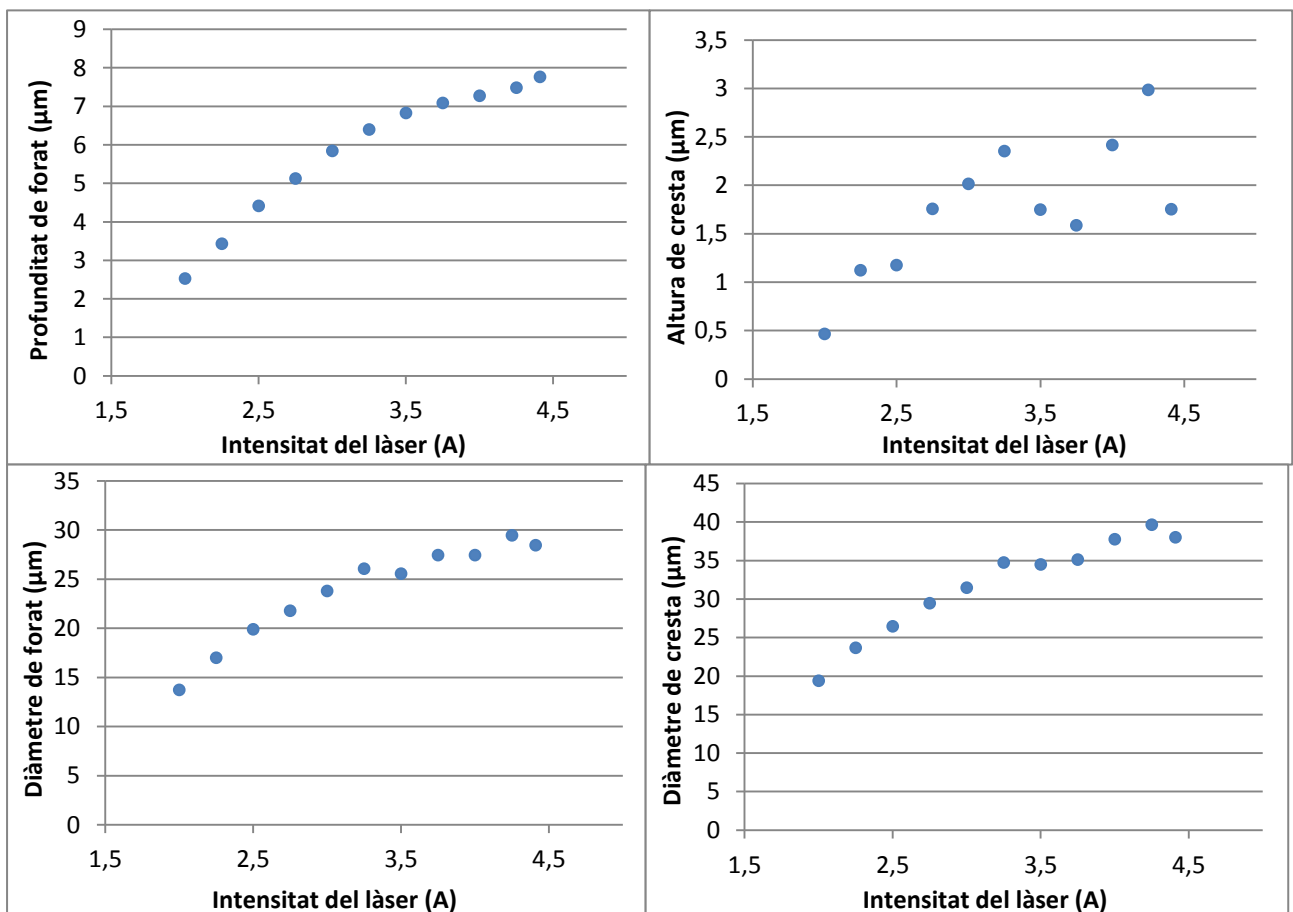


### 3.2.3. Anàlisi de resultats

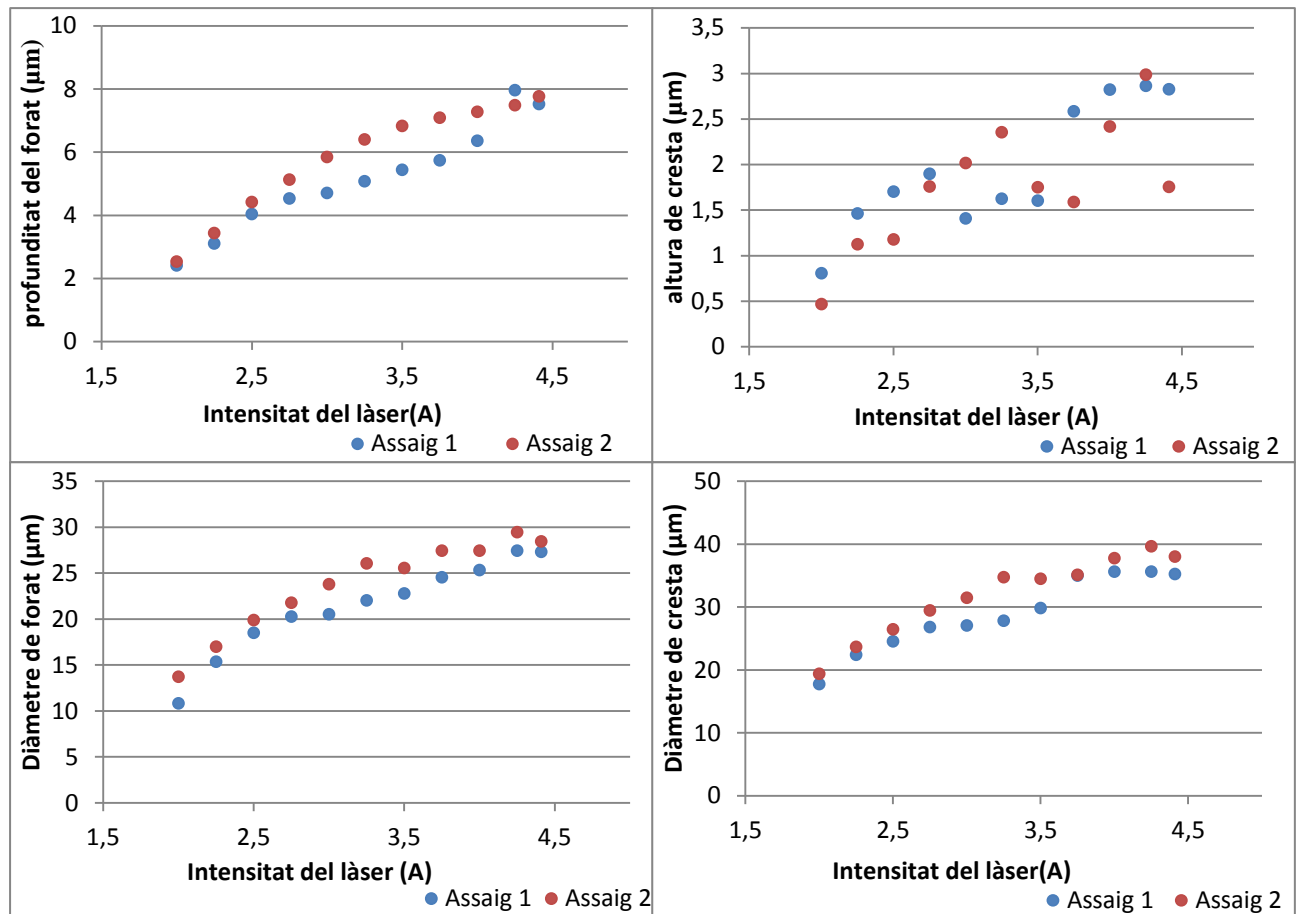
Com en l'assaig a  $f = 1 \text{ Hz}$  i  $t = 10 \text{ s}$ , en la taula de resultats s'observa que la profunditat dels punts creix amb la intensitat. Pel que fa a l'alçada de la cresta, també creix de forma molt similar a l'anterior. El mateix passa amb el diàmetre del forat i de la cresta. En general, els forats fets a  $f = 10 \text{ Hz}$  i  $t = 1 \text{ s}$  són més grans que els fets a  $f = 1 \text{ Hz}$  i  $t = 10 \text{ s}$ , ja que augmenten lleugerament la profunditat i el diàmetre dels forats.

En les fotografies es pot observar com en aquest assaig les crestes dels forats no es veuen tant arrodonides, sinó mes aviat rugoses i es trenquen més fàcilment, això podria ser degut al fet que el material rep polsos 10 vegades més ràpid, cosa que fa que la fase líquida no es pugui relaxar tant sobre la superfície com en l'assaig anterior

Un mecanisme possible pel qual això sigui així és que el material, en rebre els polsos seguits, dissipa menys calor, de forma que quan els següents polsos arriben a la mostra, localment aquesta està a una major temperatura i una major part d'aquesta fon.







Tal i com s'havia vist en la taula, les dimensions dels forats augmenten amb la intensitat del làser, igual que en l'assaig a  $f = 1 \text{ Hz}$  i  $t = 10 \text{ s}$ . Addicionalment es pot veure com en aquest assaig les dimensions han augmentat, excepte en l'alçada de la cresta que, degut al fet que hi ha força crestes trencades, no es pot arribar a determinar clarament si és així. Això és degut en gran mesura al fet que en l'assaig a  $f = 10 \text{ Hz}$  i  $t = 1 \text{ s}$  les crestes són més fràgils i s'han trencat al manipular les provetes, com ja s'havia vist a les imatges.



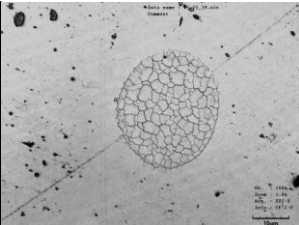
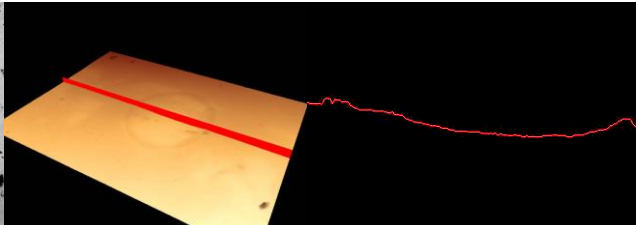
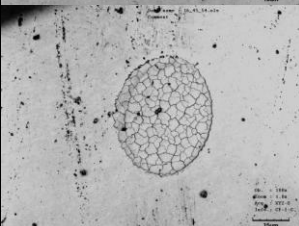
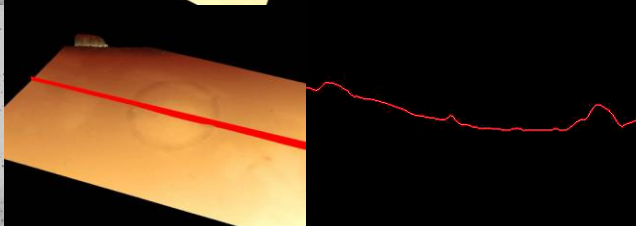
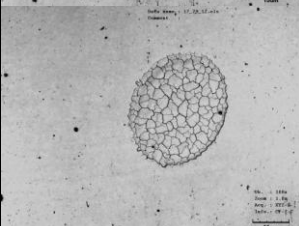
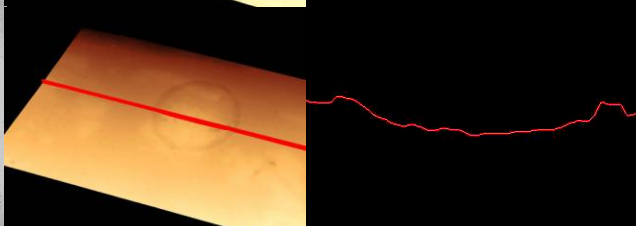
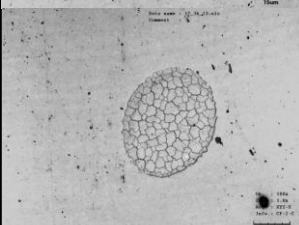

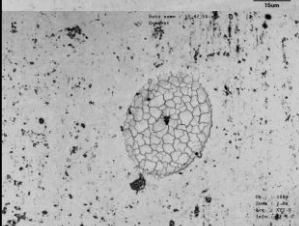
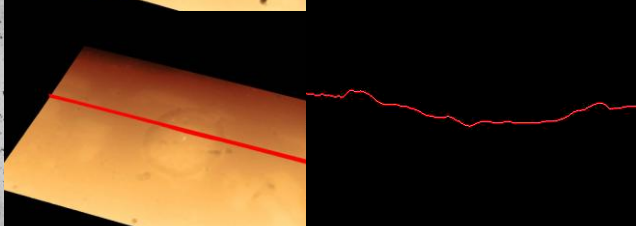
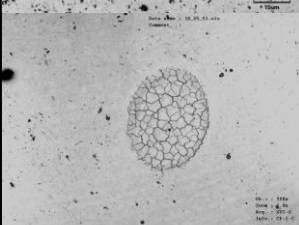
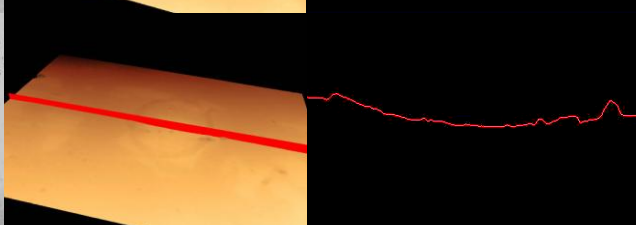
### 3.3. Assaig 3: temps d'exposició i intensitat variables

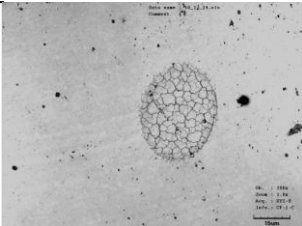
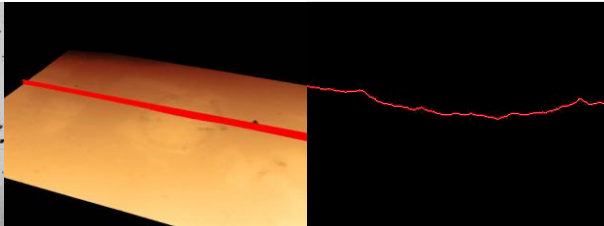
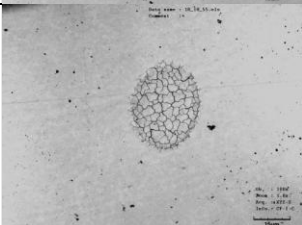
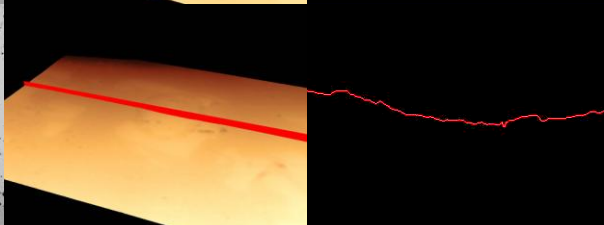
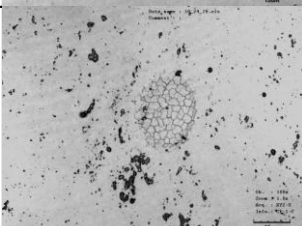
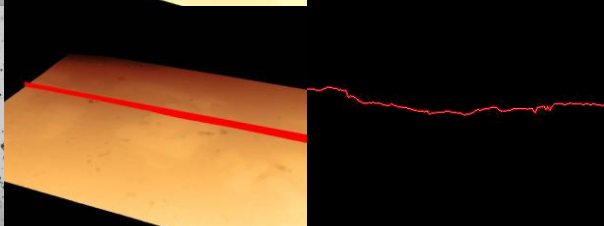
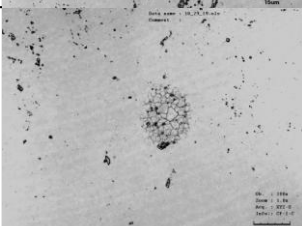
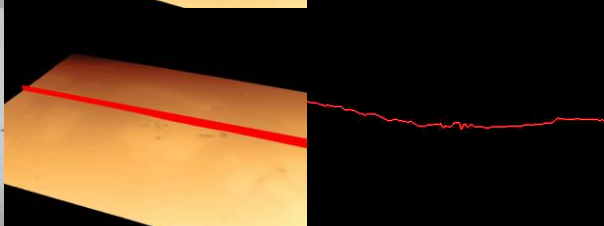
#### 3.3.1. Temps d'exposició = 1s

##### 3.3.1.1. Taula de mesures

Intensitat del làser (A)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
4,41	152,1	0,650	0,172	35,998	43,550
4,25	140,2	0,653	0,303	32,600	40,907
4,00	124,3	0,614	0,226	31,089	41,411
3,75	109,4	0,595	0,245	30,964	42,921
3,50	95,2	0,502	0,104	27,943	38,138
3,25	80,9	0,570	0,283	32,978	41,033
3,00	65,2	0,482	0,082	27,439	32,852
2,75	49,1	0,475	0,055	30,586	38,138
2,50	36,1	0,409	0,044	26,936	36,250
2,25	24,1	0,294	0,019	27,943	32,600
2,00	13,1	-	-	-	-

## 3.3.1.2. Imatges preses

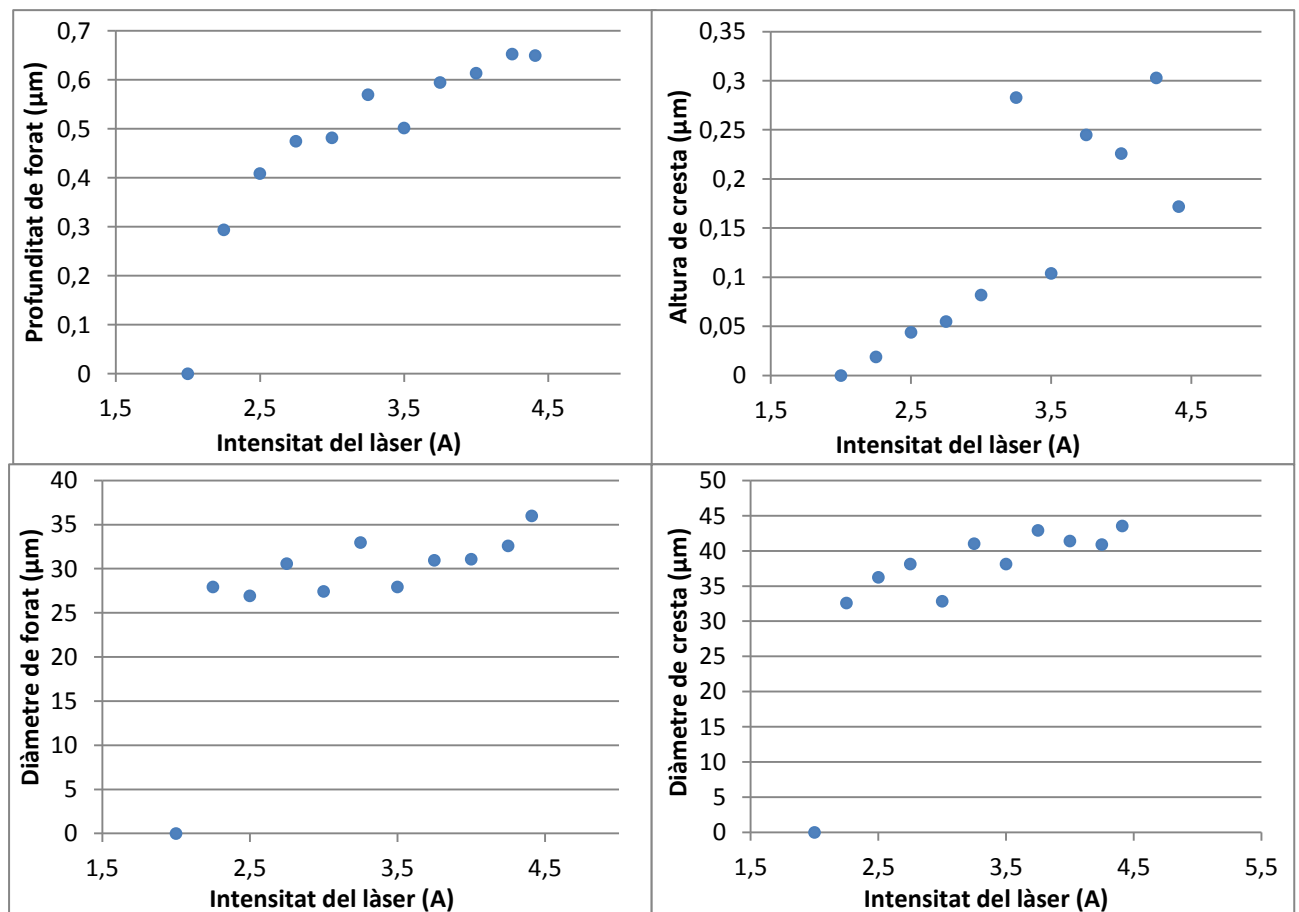
$I=4.41A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=4.25A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=4.00A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=3.75A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=3.50A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=3.25A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		

$I=3.00A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=2.75A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=2.50A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=2.25A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$		
$I=2.00A$ $f=1Hz$	$t=1s$ $D=2.5cm$	No ha deixat marca.	

### 3.3.1.3. Anàlisi de resultats

A la taula es pot observar que les marques deixades pel làser són molt petites i les crestes són gairebé inexistent, fins al punt que en l'últim valor ( $I = 2.00 \text{ A}$ ) no s'ha pogut mesurar cap marca. Tot i així sí que s'observen petits canvis entre els punts, de forma que marques majors corresponen a majors intensitats.

En les fotografies ja no es veuen forats com en els assajos anteriors a  $f = 1 \text{ Hz}$  i  $t = 10 \text{ s}$  o  $f = 10 \text{ Hz}$  i  $t = 1 \text{ s}$ , en aquest cas les marques són petites petjades de molt poca profunditat però amb un diàmetre lleugerament major. Al fons de les marques es poden observar esquerdes, això demostra que el material ha arribat a fondre i també que ha canviat de fase sòlida final. En refredar-se el material, aquest trenca degut al canvi sobtat de volum que experimenta en passar d'un estat líquid de més volum específic a un estat sòlid de menys.



Tal i com s'havia observat anteriorment, la profunditat és directament proporcional a la intensitat, però en aquest assaig també es veu com tant el diàmetre de la cresta com el del forat són més o menys constants. Això pot ser degut a que en els altres assajos el forat és creat per diversos polsos, mentre que en aquest només un pols arriba a cada forat. Això comporta que el diàmetre d'un pols és l'exposat, mentre que en els altres assajos, varia el diàmetre amb la intensitat perquè després del primer pols, n'arriben més i depenent de la intensitat amb la que arriben, el material líquid pot fondre el seu voltant o no.

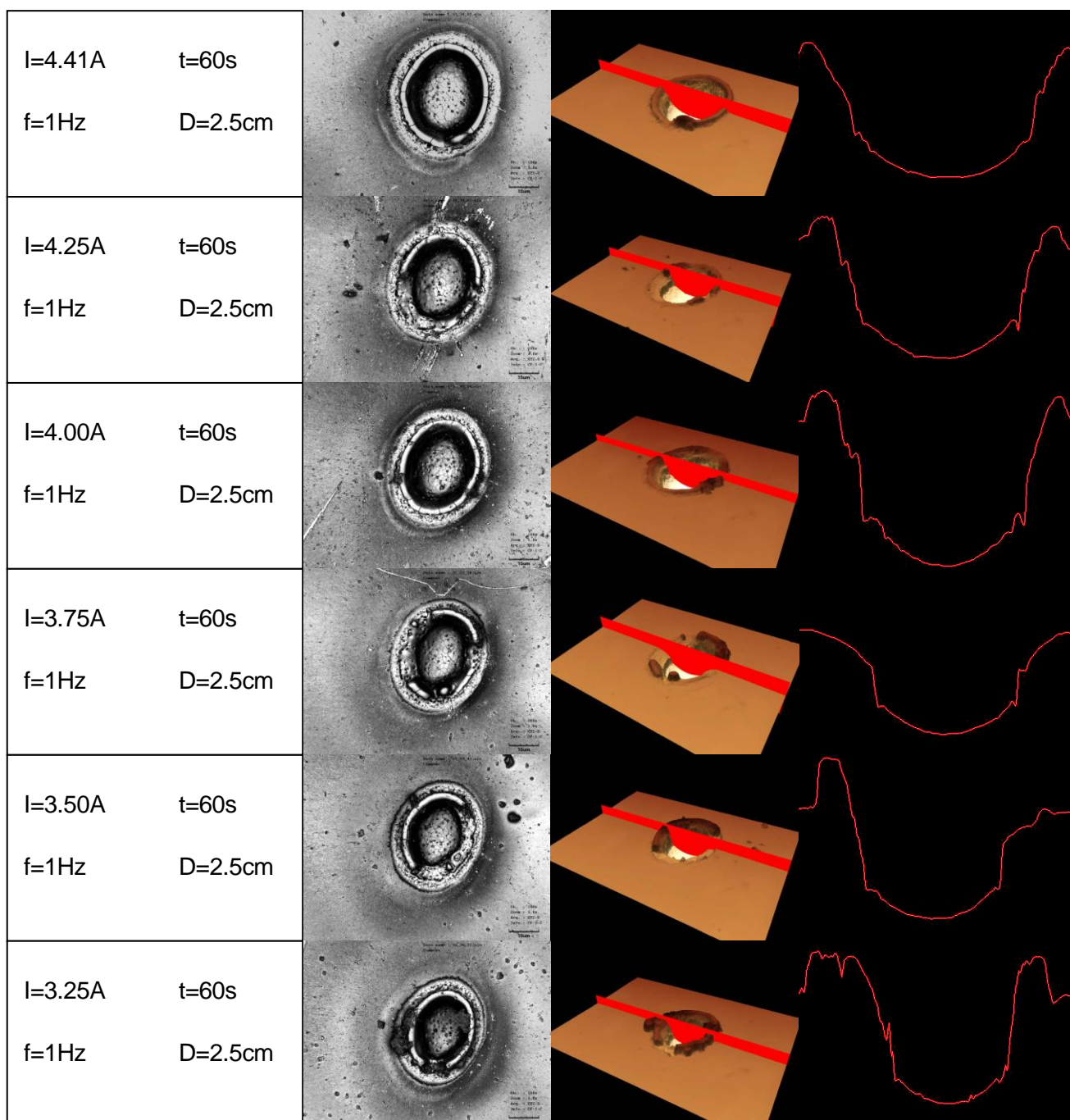
També s'observa que l'alçada de la cresta és creixent, tot i que si s'augmenta la intensitat del làser, s'observa una gran dispersió.

### 3.3.2. Temps d'exposició = 60s

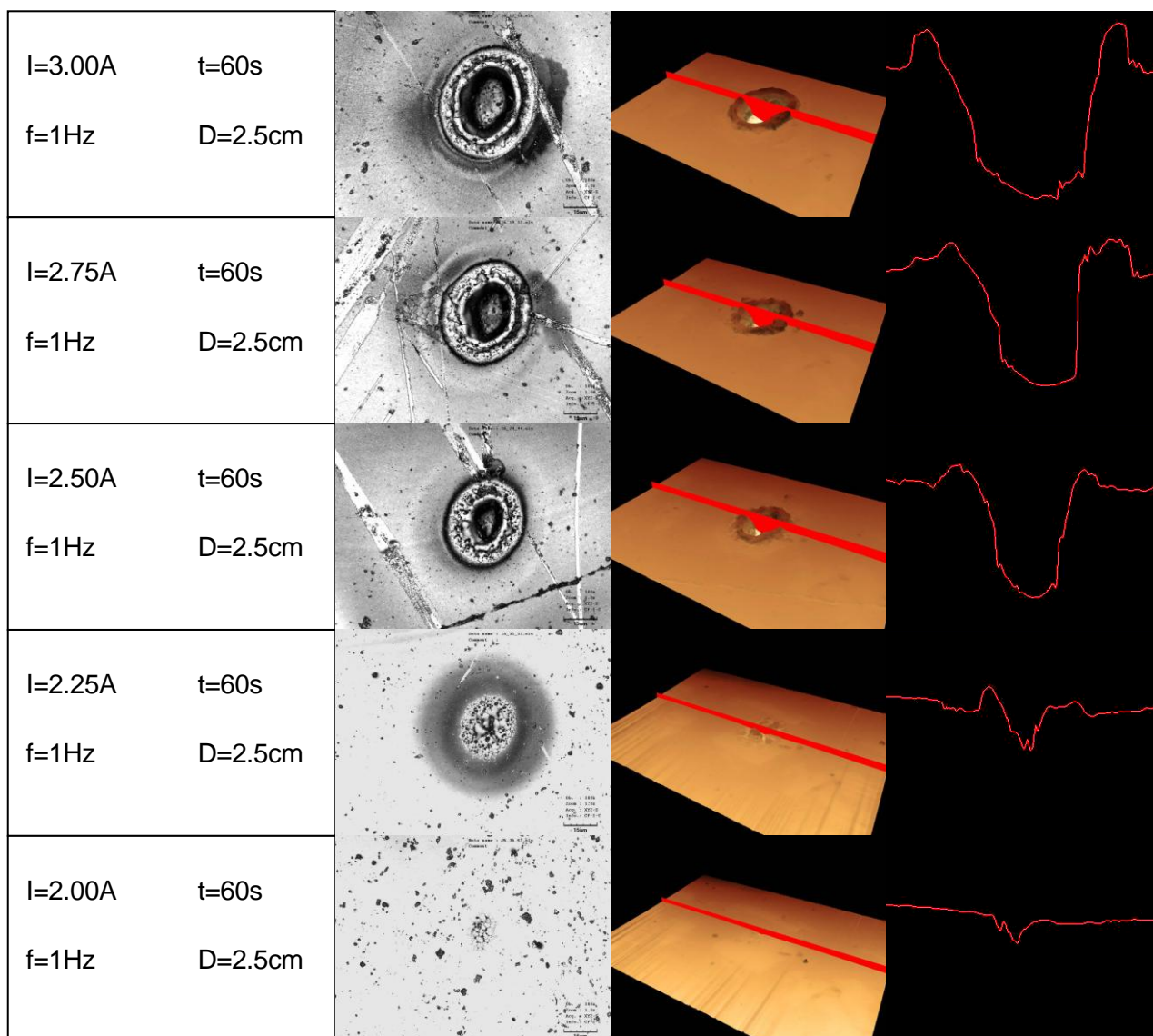
#### 3.3.2.1. Taula de mesures

Intensitat del làser (A)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
4,41	152,1	22,955	4,126	37,131	49,718
4,25	140,2	23,474	4,646	33,481	45,942
4,00	124,3	27,565	6,253	33,355	46,068
3,75	109,4	11,812	6,088	28,824	40,278
3,50	95,2	22,027	4,921	27,565	36,124
3,25	80,9	10,019	3,759	23,663	34,110
3,00	65,2	8,955	3,011	23,537	34,236
2,75	49,1	8,063	2,165	15,859	26,684
2,50	36,1	6,363	0,975	13,720	26,684
2,25	24,1	1,555	0,429	6,168	22,530
2,00	13,1	0,750	0,139	4,783	11,580

## 3.3.2.2. Imatges preses







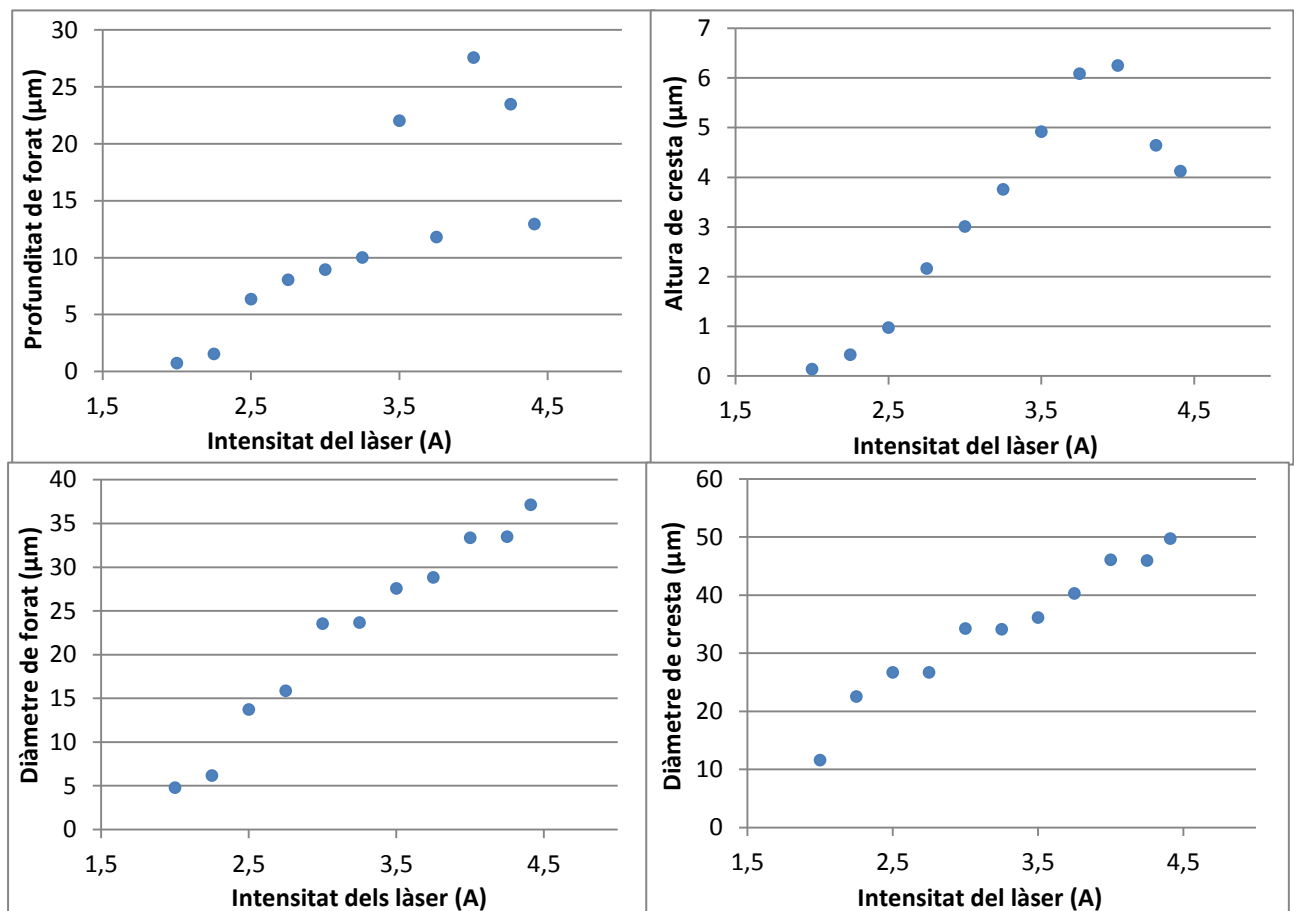


### 3.3.2.3. Anàlisi de resultats

En la taula es pot observar, com ja s'ha vist anteriorment, que a més intensitat dels polsos i, per tant, a més energia, els forats són més grans, ja que augmenten tant la profunditat com el diàmetre, mentre que les crestes segueixen la mateixa tendència que els forats, malgrat tenir més dispersió de valors.

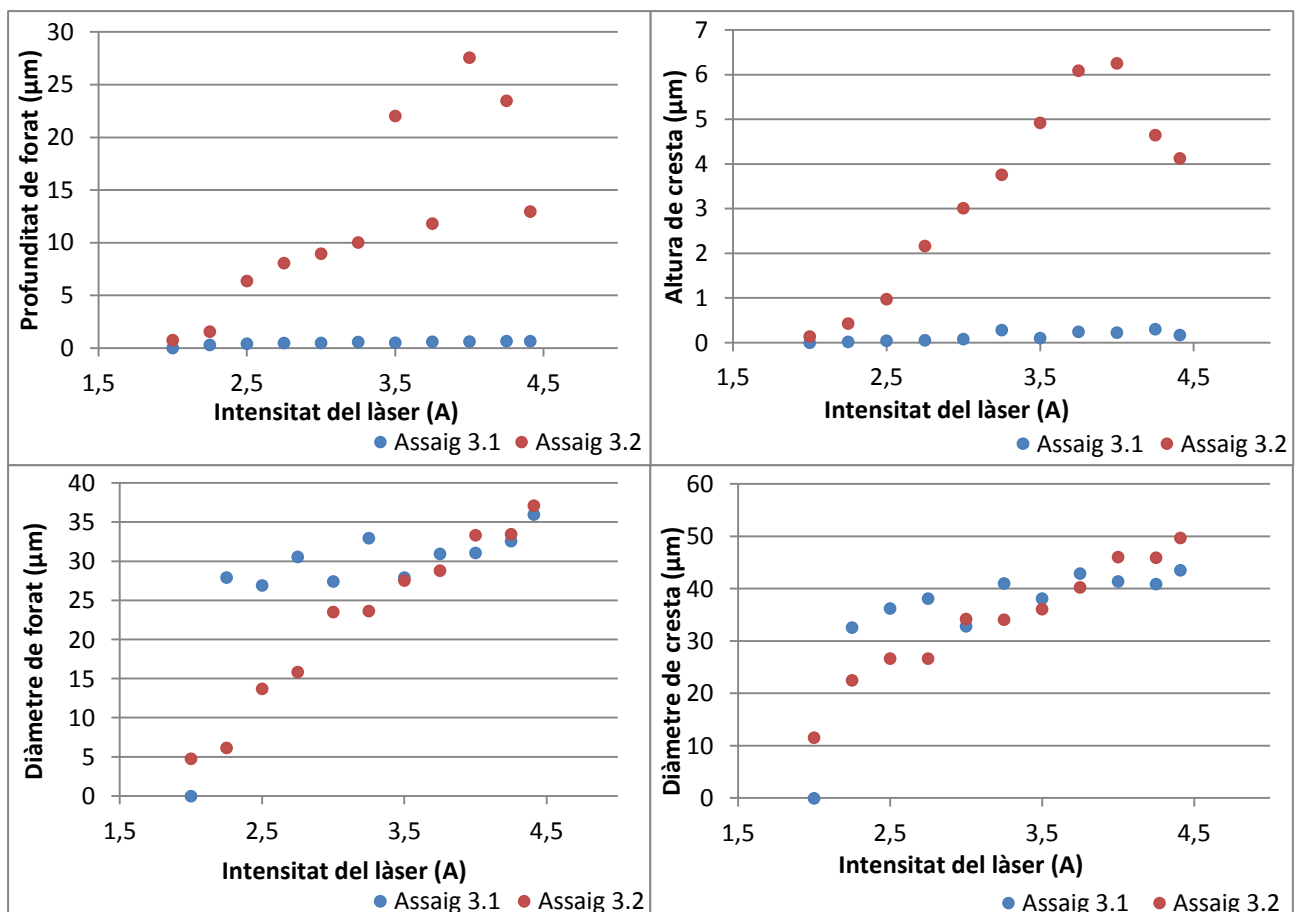
En les fotografies es pot veure com hi ha una segona corona al voltant dels forats mentre que a les imatges 3D i la topografia no s'hi aprecien. Això podria ser degut a que, al estar un minut sencer en estat líquid, té més temps per difondre i la segona corona que es veu amb el microscopi òptic és fins on ha arribat la difusió de la cèria estabilitzadora. De manera que dins la segona corona hi ha molta menys cèria i per això són de colors diferents però la topologia no canvia.

En l'última fotografia la marca deixada pel làser gairebé no és visible en el microscopi òptic però sí una mica en la imatge topogràfica. Així doncs, veiem perquè en l'anterior assaig, l'últim punt que té els mateixos paràmetres que aquest però amb un temps d'exposició menor, no ha deixat marca. Ja que si amb un minut gairebé no es veu, amb un segon no es pot resoldre amb els instruments utilitzats.



Tal i com s'ha observat anteriorment en els assajos de 10 polsos ( $f = 1 \text{ Hz}$  i  $t = 10 \text{ s}$  i  $f = 10 \text{ Hz}$  i  $t = 1 \text{ s}$ ), en aquest assaig les quatre mesures preses depenen de la intensitat dels polsos, però al contrari que en l'assaig anterior (temps d'exposició d'un segon), els diàmetres també varien amb la intensitat, com en els assajos de 10 polsos, això fa pensar que la hipòtesi presentada en l'assaig anterior és correcta.

En aquest assaig s'observa que tant la profunditat dels polsos com la altura de la cresta, tot i créixer amb l'energia emesa pel làser, en energies màximes no creix, sinó que decreix, com ja s'havia observat en els assajos de 10 polsos, però en aquest assaig no només decreix l'últim punt, sinó que ho fan els dos últims. Això podria ser degut a que com que el material està en estat líquid i se li dóna més energia, s'escalfa molt més que quan no se n'hi dóna tanta. Així quan es deixen d'emetre polsos, encara està líquid una estona més, llavors el líquid té temps d'anivellar-se i les dimensions són més petites que quan el material refreda ràpidament (al no rebre tanta energia) ja que el líquid no s'anivella.



Tal i com era d'esperar, tant la comparativa entre la profunditat dels forats com la de l'altura de les crestes són difícils d'observar perquè són molt diferents entre els assajos. Això és degut a que la profunditat dels forats depèn fortament de l'energia rebuda pel material i en el segon assaig, la energia rebuda pel material és 60 vegades superior. Malgrat la relació entre la energia rebuda i la profunditat dels forats no és lineal, ja que la profunditat dels forats fets en l'assaig de 60 segons no és 60 vegades superior a la profunditat dels forats fets en 1 segon, sinó que és de 25 de mitjana.

Cal observar que els diàmetres són bastant semblats en la magnitud, malgrat que en l'assaig de 1s no són dependents amb l'energia, i en el de 60 segons sí. També cal observar que en els punts de baixa intensitat ( $I = 2.00 \text{ A}$ ) les dues sèries convergeixen a zero.

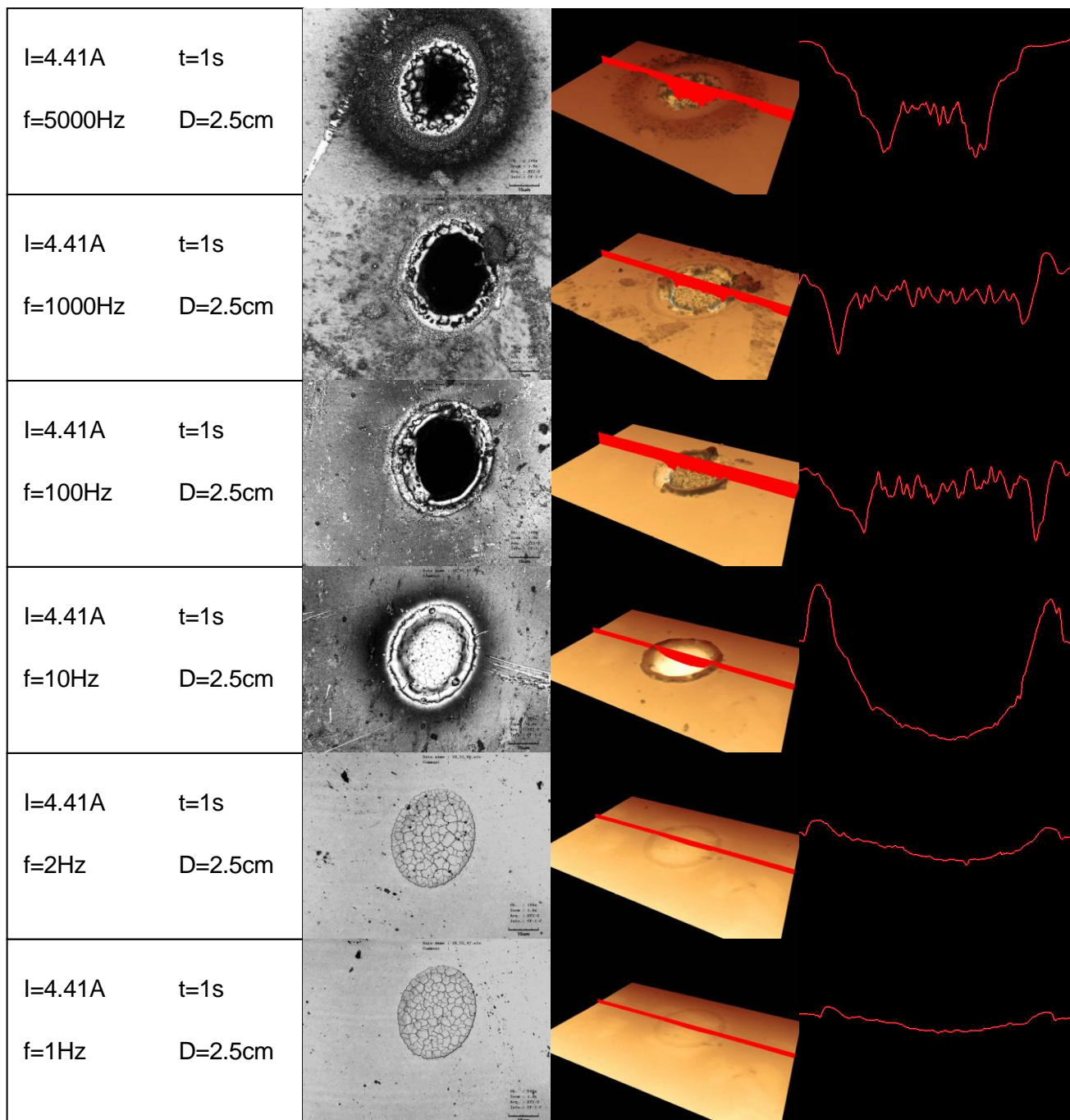
### 3.4. Assaig 4: temps d'exposició i freqüència variables

#### 3.4.1. Temps d'exposició = 1s

##### 3.4.1.1. Taula de mesures

Freqüència del làser (Hz)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
5000	44,0	>30	2,016	33,607	88,234
1000	138,2	>30	0,853	38,390	54,753
100	149,2	>30	3,689	38,767	45,061
10	149,1	3,967	1,935	33,859	44,306
2	148,8	0,837	0,287	33,481	43,550
1	150,2	0,454	0,205	31,971	40,404

## 3.4.1.2. Imatges preses



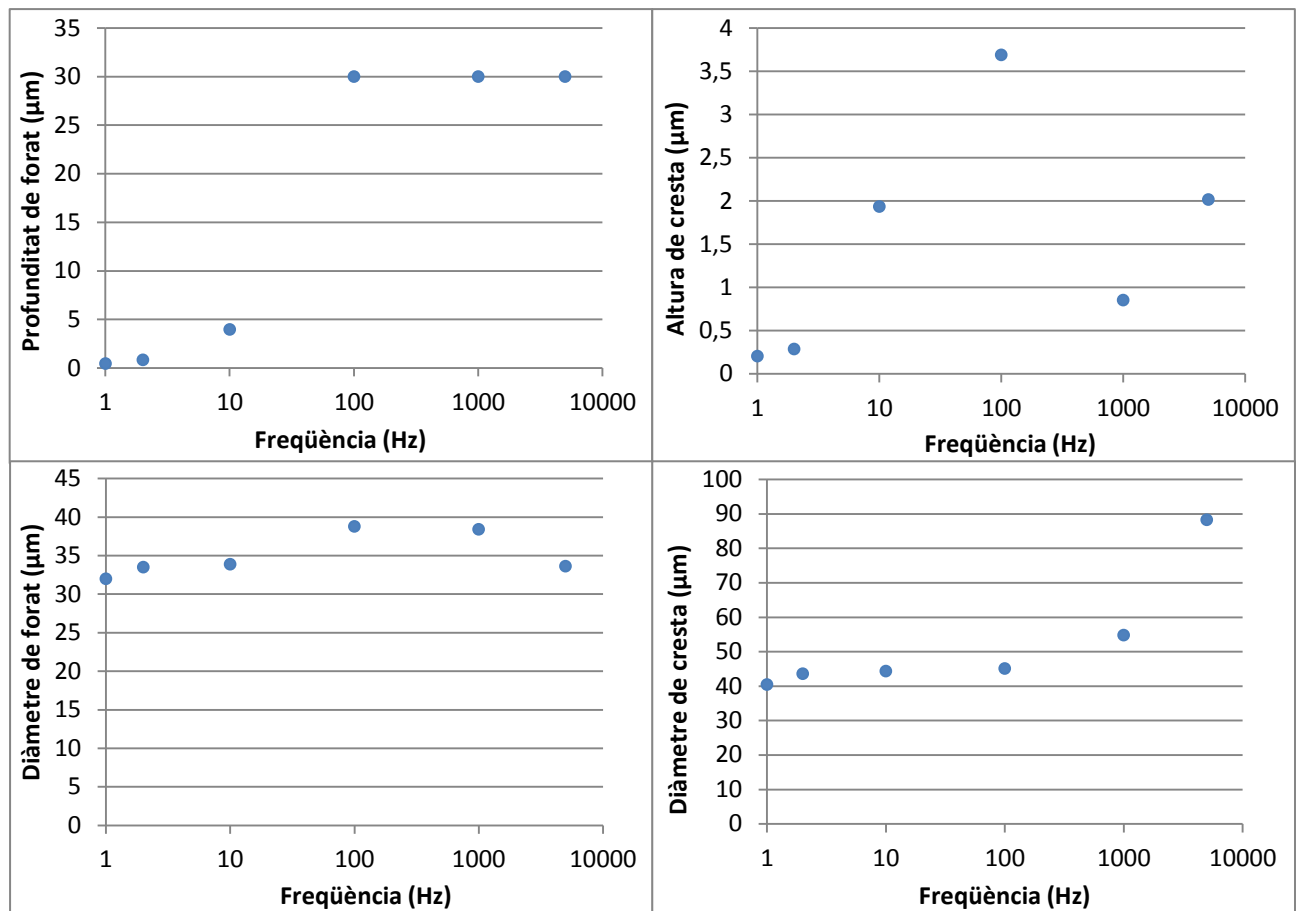
### 3.4.1.3. Anàlisi de resultats

En aquest assaig es pot veure com la energia per pols decau amb la freqüència, fins al punt que a 5000 Hz només s'obté una energia per pols de 44  $\mu\text{J}$ . Això és degut a que el làser té limitat el màxim d'energia per unitat de temps, per tant, si emet més polsos per segon, aquests polsos seran menys energètics. La representació de l'energia dels polsos en funció de la freqüència està a la introducció (veure Figura 1.4) i es pot observar que a més freqüència, l'energia dels polsos és menor.

També s'observa que hi ha tres cavitats el fons de les quals no poden ser resoltes pel microscopi confocal. Són els punts que han estat exposats als polsos a més freqüència i, per tant, a més energia total, ja que malgrat els polsos són menys energètics, n'hi ha molts més per segon.

Es pot observar que a freqüències baixes el diàmetre del forat i el de la cresta segueixen la tendència d'assajos anteriors, però a freqüències altes, el diàmetre de la cresta augmenta molt. Això pot ser degut a que el material deixa anar molta brutícia al rebre els polsos del làser i l'escampa fins al punt que a 5000Hz, el diàmetre de la brutícia i la cresta arriba a doblar el diàmetre del forat.

En les fotografies s'observa com mostra el microscopi confocal les cavitats el fons de les quals no resol, una superfície no contínua. També es pot observar el diàmetre de brutícia comentat anteriorment i la gran dispersió de profunditat que hi ha entre els punts.



En el gràfic de profunditat del forat, s'observa com aquesta augmenta exponencialment amb el logaritme de la freqüència, per tant la relació entre profunditat i freqüència és potencial.

En el gràfic d'altura de la cresta es veu que aquest té molta variabilitat. Podria ser degut al fet que a altes freqüències, la cresta rep tanta energia que es torna líquida i la corona observada al microscopi és només la brutícia que ha quedat, que té un cert gruix. Per això la cresta a aquestes freqüències no és gaire alta però sí que té un diàmetre gran, com s'observa en el gràfic de diàmetre de cresta.

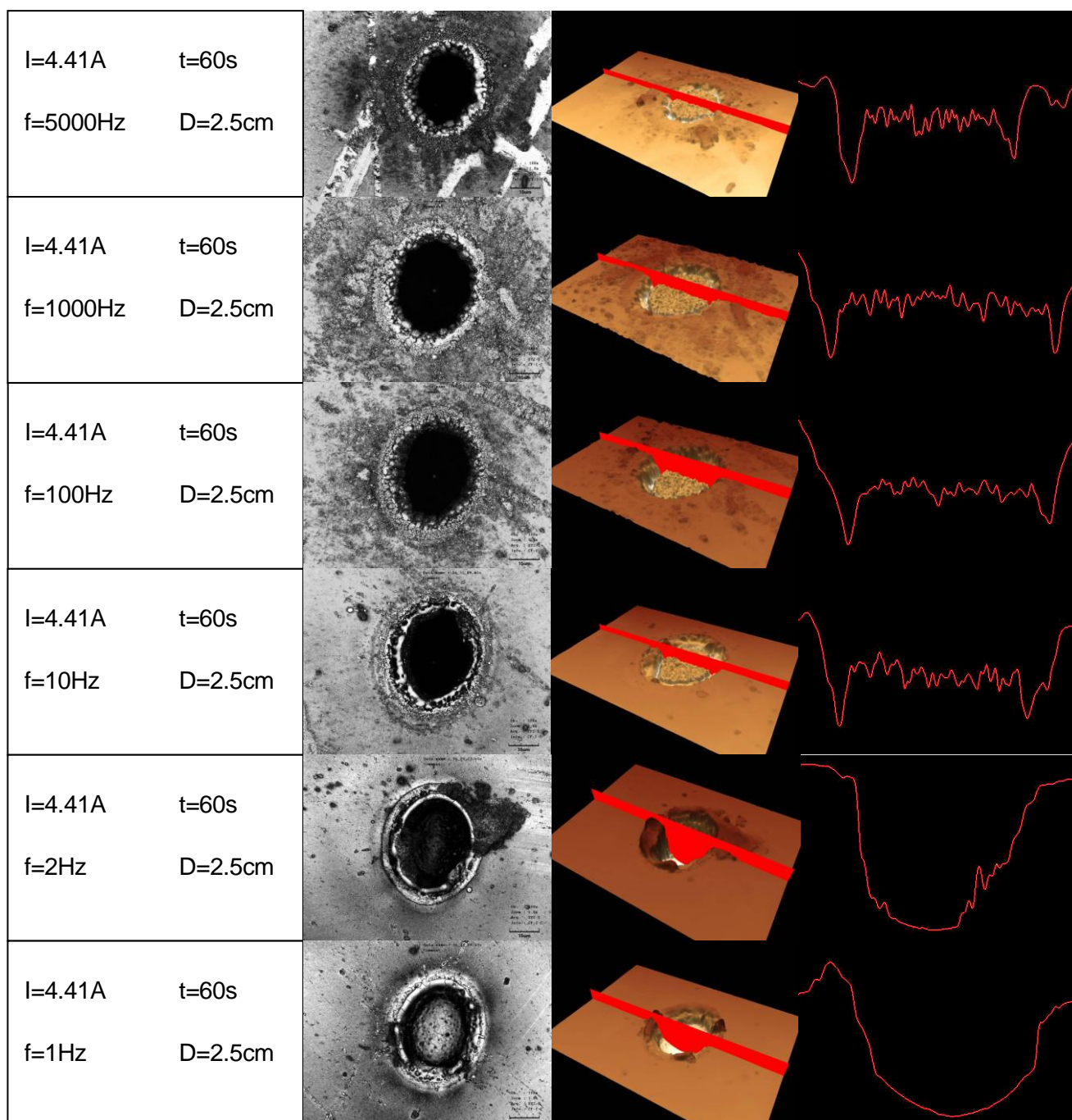
### 3.4.2. Temps d'exposició = 60s

#### 3.4.2.1. Taula de mesures

Freqüència del làser (Hz)	Energia de polsos ( $\mu$ J)	Profunditat de forat ( $\mu$ m)	Altura de cresta ( $\mu$ m)	Diàmetre de forat ( $\mu$ m)	Diàmetre de cresta ( $\mu$ m)
5.000	44,0	>30	0,867	31,845	53,368
1.000	138,2	>30	1,952	47,075	90,751
100	149,2	>30	0,876	47,452	84,080
10	149,1	>30	0,304	42,937	54,879
2	148,8	25,233	4,052	30,586	58,025
1	150,2	14,142	4,126	33,481	45,438



### 3.4.2.2. Imatges preses

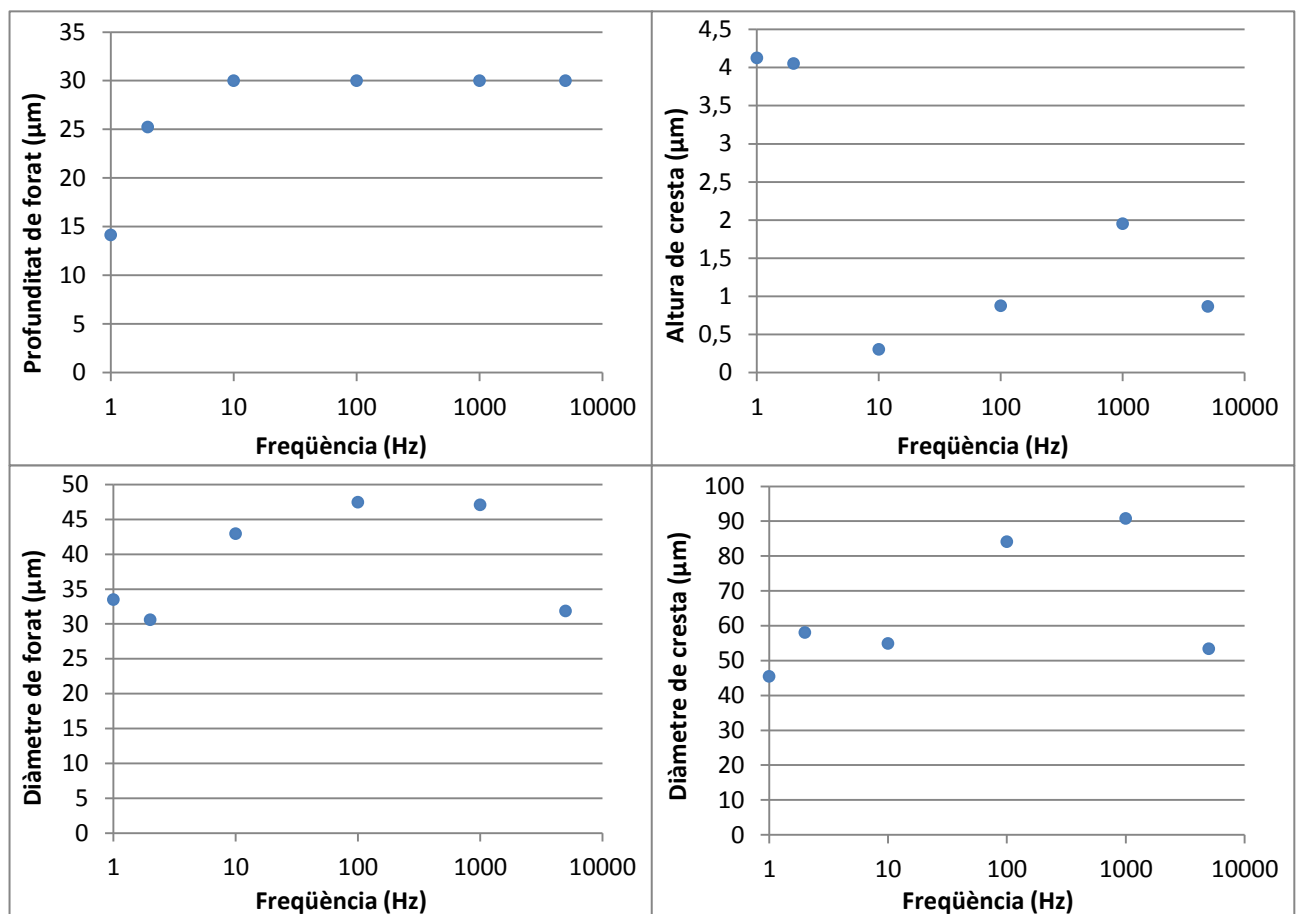


### 3.4.2.3. Anàlisi de resultats

Igual que en l'assaig de 1s, es veu com el diàmetre dels orificis és proporcional amb la freqüència i per tant, amb l'energia total rebuda pel material. Però no amb l'energia de cada pols, ja que a més freqüència, l'energia de cada pols és menor.

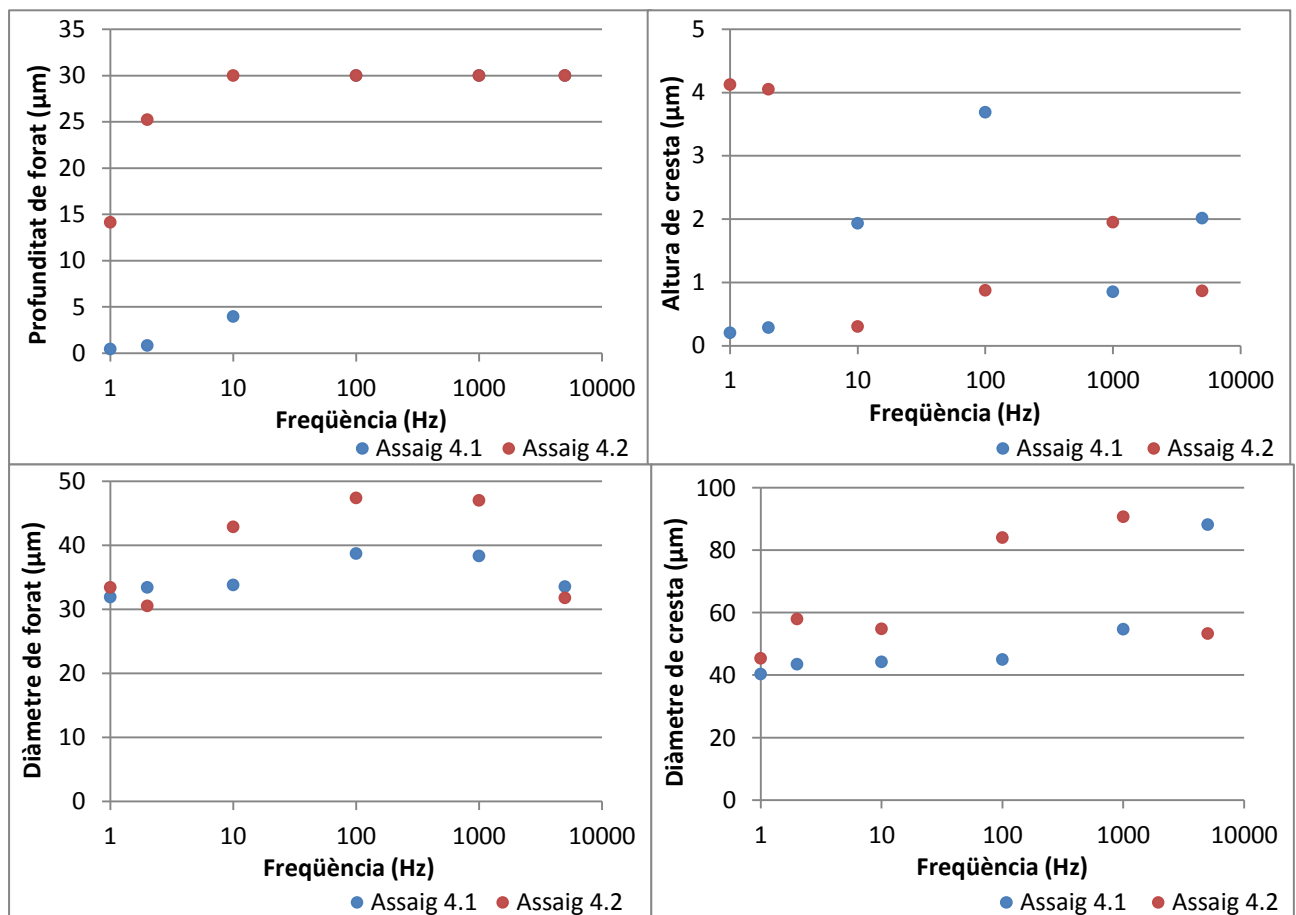
En aquest assaig hi ha quatre cràters on el fons no es pot resoldre amb el microscopi confocal per tant, només es poden comparar les profunditats produïdes pel làser a baixa freqüència. Aquí s'observa que en augmentar el temps d'exposició i per tant, l'energia total rebuda, la profunditat augmenta molt respecte de l'assaig de 1s.

En les fotografies també s'hi observa com les marques tenen molta brutícia al voltant, i també que hi apareix un segon anell, com passava en l'assaig de 60 segons amb intensitat variable.



Tal i com passava en l'assaig de 1s, la profunditat augmenta molt ràpid però amb només dos punts no és possible descriure quina relació funcional té amb la intensitat. L'alçada de la cresta també té molta variabilitat, tot i que sembla que a baixes freqüències és major que a altes: podria ser perquè quan el làser ja ha superat la capa més superficial del material, el líquid que normalment forma la cresta cau cap a dins el forat i així no es pot observar cap cresta.

En aquest assaig, a diferència de l'assaig anterior, el diàmetre de la cresta no creix tan a altes freqüències i és més aviat constant. Això pot ser degut al fet que durant un minut va sortint material de dins el forat que es diposita a la superfície i a partir d'un determinat temps d'exposició, la brutícia no s'escampa més, sinó que creix l'alçada de la capa.



Com passava en l'assaig d'intensitat i temps d'exposició variables, en l'assaig de freqüència i temps d'exposició variables, el temps d'exposició fa augmentar la profunditat. La relació no és lineal perquè la relació entre profunditats a baixes freqüències no és de 60 (com el temps d'exposició) sinó de 30. A altes freqüències no s'ha pogut resoldre el fons de la cavitat.

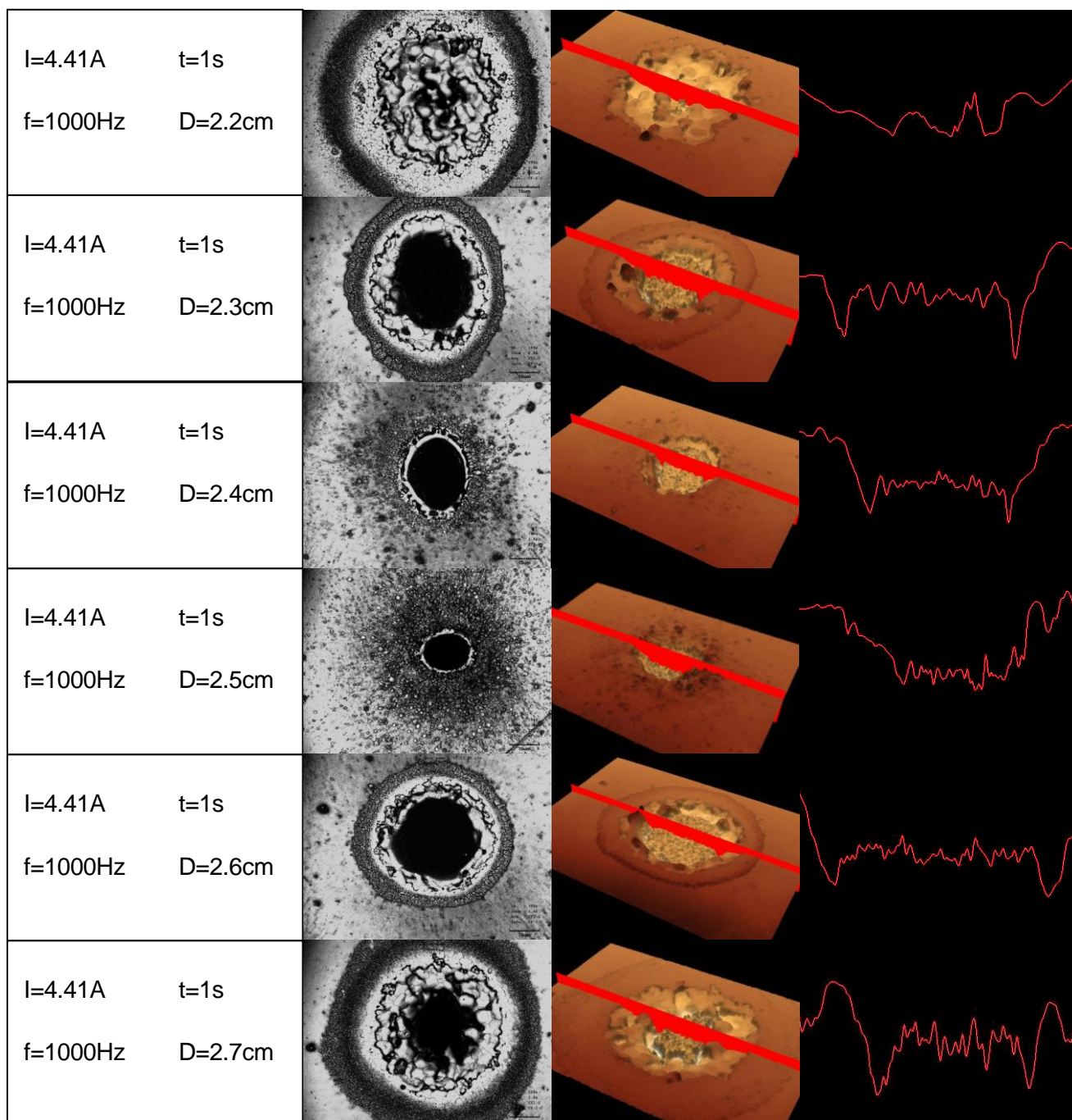
Pel que fa a la comparativa entre les crestes, en l'assaig de 1 s, a partir de 1000 Hz l'alçada de la cresta dequeia degut a que el líquid que forma la cresta hauria caigut dins de la cavitat, mentre que en l'assaig de 60 s, la freqüència on decau l'alçada és a 10 Hz, ja que el forat ja és prou profund com perquè el líquid no es quedi a la superfície. En els dos casos, en augmentar la intensitat, en un cert punt es redueix bruscament l'alçada de la cresta, i després augmenta lleugerament. Es creu que és degut a que el que es mesura és la brutícia que queda al voltant, i a més freqüència, el forat és més gran i la brutícia s'acumula, fent augmentar l'alçada. Així es demostra també que el diàmetre de la cresta augmenta a freqüències menors en l'assaig de 60 segons que en el d'un segon.

### 3.5. Assaig 5: distància focal variable

#### 3.5.1. Taula de mesures

Distància Focal (cm)	Energia de polsos (μJ)	Profunditat de forat (μm)	Altura de cresta (μm)	Diàmetre de forat (μm)	Diàmetre de cresta (μm)
2,1	138,2	-	-	-	-
2,2	138,2	7,122	0,919	55,508	108,876
2,3	138,2	>30	0,955	39,145	83,073
2,4	138,2	>30	0,455	33,229	71,871
2,5	138,2	>30	1,641	23,663	52,235
2,6	138,2	>30	1,652	45,187	83,451
2,7	138,2	>30	0,522	48,459	111,268
2,8	138,2	-	-	-	-

### 3.5.2. Imatges preses

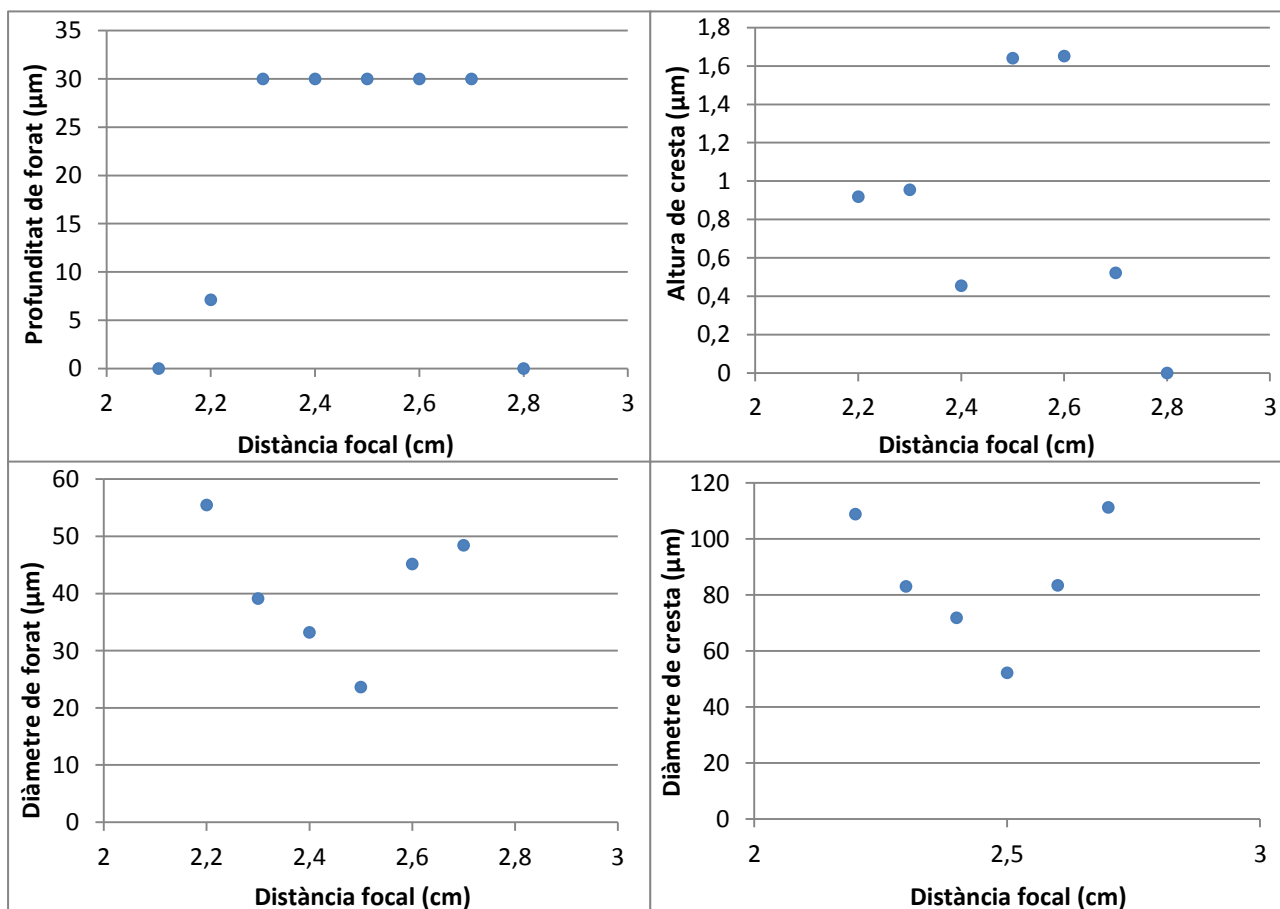




### 3.5.3. Anàlisi de resultats

En la taula s'observa que el que més afecta la distància focal és la profunditat i el diàmetre del orifici. La profunditat ja s'havia fet variar en altres assajos, tot i que no tant abruptament com en aquest, mentre que el diàmetre no s'havia fet variar tan directament. En altres assajos quan el diàmetre variava era degut a l'energia dels polsos, no al seu diàmetre quan aquests impacten contra la proveta.

En les fotografies s'observa clarament el canvi de dimensions dels forats: arriben a doblar el diàmetre d'un punt a un altre. No es pot comparar la profunditat dels forats però seria interessant de veure. En les fotografies s'arriben a veure les ones que fa el material quan està en estat líquid, però només quan la proveta és lluny del punt focal (2,5cm). En les imatges de forats practicats a la proveta lluny del punt focal es pot observar un segon anell al voltant de les marques, tal i com ja s'havia observat en assajos anteriors. Però ara, en punts propers al punt focal no s'aprecien. Això podria ser degut al fet que a prop d'aquest, la energia està més concentrada i hi ha una major intensitat lumínica, provocant la vaporització del material i deixa un cràter d'explosió. Mentre que si està allunyat del punt focal, la energia està més dispersada i la intensitat lumínica és menor, per tant provoca que el material només es fongui i deixa gotes.



El gràfic de profunditat no es pot comparar amb altres perquè només s'ha pogut mesurar l'altura d'un forat, però alhora indica que variant la distància a la focal 0,1 cm, el canvi de profunditat és molt gran: es passa d'una profunditat major de 30  $\mu\text{m}$  a no deixar cap marca.

L'altura de la cresta, com en altres assajos, té molta variabilitat, però en aquest assaig no té una tendència clara mentre que en altres assajos sí que la tenia.

Les mesures interessants en aquest assaig són les de diàmetre. Tal i com es pot observar en les dues gràfiques de diàmetre, el punt focal està a 2.5 cm de la lent, ja que és el punt on el diàmetre és menor i si s'allunya d'aquesta distància el diàmetre creix, sigui en sentit positiu o negatiu. En aquest assaig es veu com el diàmetre de la cresta i la brutícia fa gairebé el doble que el diàmetre del forat per a qualsevol dels punts observats. En el punt focal surt molt de material de dins el forat i es diposita al voltant en forma de brutícia, mentre que en els casos allunyats del punt focal el líquid que forma la cresta està molt escampat, degut a l'escalfament amb el làser d'una zona més extensa, que just arriben a fondre i no forma l'estructura de cràter anteriorment observada.

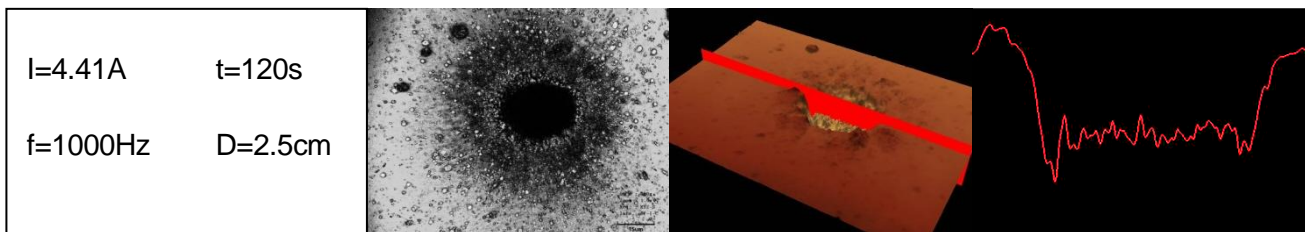


### 3.6. Assaig 6: secció transversal

#### 3.6.1. Taula de mesures

Energia de polsos ( $\mu\text{J}$ )	Profunditat de forat ( $\mu\text{m}$ )	Altura de cresta ( $\mu\text{m}$ )	Diàmetre de forat ( $\mu\text{m}$ )	Diàmetre de cresta ( $\mu\text{m}$ )
138,2	>30	1,652	35,117	53,620

#### 3.6.2. Imatges preses



#### 3.6.3. Anàlisi de resultats

Com era d'esperar amb aquests paràmetres, el fons del forat no es veu, com ja havia passat en assajos anteriors. El diàmetre és una mica més gran que altres forats amb les mateixes condicions. Això pot ser degut a que: si bé en un primer moment s'escalfa el voltant del forat s'augmenta el diàmetre d'aquest, però a mesura que el forat es va fent més profund, es refreda la superfície i es va escalfant a dins del material, ja que els impactes del làser ja són dins del forat, lluny de la superfície. Per això també l'alçada de la cresta no és gaire gran: perquè el material líquid que en altres assajos forma la cresta ha caigut dins del forat. S'observa molta brutícia que ha sortit de la cavitat, al voltant d'aquest, degut a la gran quantitat de material que ha estat expulsat.



## 4. Cost econòmic del projecte

	Quantitat	Preu unitari	Preu total
Mostres	2	5 €/barra	10 €
Tall de mostres	1 h	10 €/h	10 €
Polidora	12 h	10 €/h	120 €
Discs de polir	2	103,13 €/unitat	206,26 €
Suspensió de 30µm	1 L	102 €/L	102 €
Suspensió de 3 µm	1 L	100 €/L	100 €
Lubricant base aigua	1 L	33,41 €/L	33,41 €
Sessions làser	15 h	10 €/h	150 €
Microscopi confocal	20 h	50 €/h	1.000 €
Projectista	400 h	50 €/h	20.000 €
Material d'oficina			15 €
Impressió i enquadernació			50 €
Total			21.796,67 €



## Conclusions

Tal i com s'ha observat en els anàlisis dels resultats, el làser arriba a fondre la zircònia dopada amb un 12 % de cèria, és a dir, aconsegueix assolir la temperatura de 2370°C localment. S'ha pogut comprovar que els paràmetres que afecten la topografia de les provetes són: la intensitat del làser, la freqüència dels polsos, el temps d'exposició i la distància focal.

La intensitat del làser afecta de forma creixent a les dimensions dels orificis, és a dir, a més intensitat, els forats són més grans i més profunds. Hi ha una intensitat llimdar en què el material rep molta energia i triga més en refredar el líquid format, així doncs, el material líquid té temps d'anivellar-se abans de solidificar i els forats sí que són de major diàmetre però no més profunds.

La freqüència en la que els polsos són emesos afecta de forma creixent, per tant, a més freqüència, els forats són més amples i profunds. També s'ha observat que a freqüències altes el diàmetre de la cresta augmenta considerablement, ja que el material que surt del forat es queda al voltant en forma de brutícia. L'alçada de la cresta es veu reduïda perquè el líquid que la forma en els casos anteriors cau dins del forat i la cresta és formada per la mateixa brutícia, que no agafa altura.

El temps d'exposició també afecta de forma creixent, ja que l'energia total rebuda pel material augmenta i per tant els forats són més amples i profunds. S'observa un segon anell al voltant dels forats que possiblement és la línia de difusió de la cèria, que té temps de difondre pel material.

Finalment, la distància al punt focal afecta molt al tipus i dimensions de la obertura resultant, ja que si s'allunya la proveta del punt focal, tant en sentit positiu com negatiu, el diàmetre del forat augmenta molt clarament i la profunditat també es veu clarament reduïda, ja que amb una variació de 0,1 cm es passa d'una profunditat de més de 30µm a no deixar cap marca en la zircònia.



## Agraïments

S'agraeix el suport rebut per part del tutor del treball, Emilio Jiménez Piqué, per haver-me guiat en els experiments i en l' explicació de resultats, així com pel suport rebut per part seva.

S'agraeix la col·laboració del Departament de Materials de l'ETSEIB per cedir tant els laboratoris com les màquines i el microscopi confocal per poder fer els experiments presents en aquest treball.

S'agraeix la col·laboració del tècnics de CIEFMA per cedir les provetes de zircònia i l'equip del làser i per ensenyar-me el funcionament d'aquest i resoldre els dubtes sobre el làser que hagi tingut.





## Bibliografia

### Referències bibliogràfiques

- [1] CHEVALIER, Jérôme, *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia*, The J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009): 1901–1920
- [2] VAREZ, Alejandro, *Cation miscibility in CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> oxides with fluorite structure*, J. Mater. Chem., 2006: 4249-4256
- [3] CHEVALIER, Jérôme, *What future for zirconia as a biomaterial?*, Biomaterials 27 (2006): 535–543
- [4] POLLAK, THOMAS M., *CW Laser Operation of Nd:YLF*, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-18, No. 2, (1982) : 159-163
- [5] SPECTRA PHYSICS, *Explorer One Datasheet*

[[http://www.spectra-physics.com/assets/client\\_files/files/documents/datasheets/Explorer%20One%20Datasheet.pdf](http://www.spectra-physics.com/assets/client_files/files/documents/datasheets/Explorer%20One%20Datasheet.pdf), 20/03/2016]